

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ  
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.П. ЯНИН

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ  
В МАЛОЙ РЕКЕ  
В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ  
ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА



МОСКВА - 2003

УДК 550.4+551.4+556.5

Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 2003. - 89 с.

В книге приведены результаты изучения процессов распределения и особенностей поведения химических элементов в структуре водного потока, обусловленной типичным на практике сопряжением: источник загрязнения (поступающие с городских очистных сооружений сточные воды) - коллектор сточных вод (небольшой ручей) - малая река, принимающая сточные воды и поверхностный сток с городской территории (зона техногенного загрязнения).

Табл. - 52; рис. - 34; список лит. - 63 назв.

Ответственный редактор

А.А. Головин

Рецензент

И.В. Галицкая

© Янин Е.П., 2003

© ИМГРЭ, 2003

*Мы не привыкли сознавать,  
какие изменения вносит  
человеческая деятельность  
в историю природных вод,  
и не привыкли это учитывать...  
Мы этого не делаем пока потому,  
что общая картина явлений  
еще не установлена...*

В.И. Вернадский

## **Введение**

В настоящее время во многих регионах мира техногенное загрязнение водных объектов достигло такого уровня, что привело к дефициту воды в условиях достаточного и даже избыточного увлажнения. Особенно сильное техногенное воздействие испытывают малые реки, гидрологический и гидрохимический режимы которых напрямую зависят от интенсивности хозяйственного освоения их водосборных бассейнов. Как правило, практически любые техногенные явления и процессы, происходящие в пределах водосборов малых рек, быстро отражаются на состоянии водотоков. К тому же, в сложившейся к настоящему времени системе природопользования функции многих малых рек коренным образом изменились: они превратились в коллекторы и приемники сточных вод и загрязненного поверхностного стока с территорий городов и промышленных зон. Отсюда следует, что различные мероприятия, направленные на выявление, снижение, предотвращение и ликвидацию последствий техногенного загрязнения, должны осуществляться именно на локальном уровне. А для этого нужна, прежде всего, информация, объективно оценивающая ситуацию, сложившуюся в том или ином районе, что, в сущности, и определяет необходимость детального геохимического изучения особенностей распределения и поведения загрязняющих веществ в реках в условиях техногенеза.

Геохимические процессы, происходящие в речных водах, играют определяющую роль в судьбе поллютантов, поскольку водная масса является связующим звеном между их поступлением в водотоки (т. е. источниками загрязнения), перераспределением в речной экосистеме между ее различными компонентами и, как правило, накоплением в гидробионтах и донных отложениях (формированием устойчивых зон загрязнения). С этой точки зрения большое значение имеет изучение пространственно-временных особенностей распределения загрязняющих веществ в водных потоках, установление форм миграции поллютантов и законо-

мерностей их преобразования под воздействием факторов окружающей среды.

В зоне влияния техногенного источника загрязнения (например, промышленного города) поведение загрязняющих веществ в речном потоке зависит от многих факторов, которые можно подразделить на близко- и дальнедействующие [3, 36, 46, 59]. Близкодействующие факторы в большей степени определяются характеристиками сброса сточных вод; дальнедействующие - зависят от широкого диапазона условий, свойственных речной экосистеме. В ближней к источнику загрязнения зоне параметры пространственно-временного распределения поллютантов зависят от их уровня содержания и форм нахождения в сточных водах, объемов и режима поступления последних, геоморфологических и гидравлических характеристик коллектора, принимающего сточные воды, а также от условий смешения сточных и речных вод, прежде всего, от кратности разбавления стоков природными водами. По мере удаления от источника загрязнения поведение загрязняющих веществ в существенной мере зависит уже от естественных условий их миграции и определяется факторами и явлениями, свойственными речной среде. С рассматриваемых позиций целесообразно рассмотреть особенности распределения химических элементов в структуре водного потока, обусловленной типичным на практике сопряжением: источник загрязнения (поступающие с городских очистных сооружений сточные воды) - коллектор сточных вод (обычно небольшой естественный или искусственный водоток) - малая река, принимающая сточные воды и поверхностный сток с городской территории (собственно зона техногенного загрязнения). Именно на примере такого сопряжения автором было изучено поведение в речных водах группы тяжелых металлов, традиционно относимых к приоритетным поллютантам (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb), а также ряда других химических элементов и их соединений.

Непосредственной помощью в организации и проведении полевых и лабораторных работ автор обязан М.Г. Журавлевой, Т.Л. Онищенко, В.В. Перфильевой, Н.И. Разенковой, С.Л. Страупе.

Особая признательность моему учителю Ю.Е. Саету, инициатору и научному руководителю указанных работ, и Л.И. Кашиной, благодаря творческому труду которой в полевой и стационарной лабораториях был выполнен большой объем химико-аналитических исследований состава речной воды и взвеси, что в существенной мере и предопределило появление предлагаемой книги.

Автор благодарен А.А. Головину и И.В. Галицкой за конструктивные замечания и ценные советы.

## Район и методика исследований

Основной объем исследований был выполнен на р. Пахре, правом притоке р. Москвы, в зоне влияния г. Подольска - крупного промышленного центра Московской области (рис. 1). По своим природным характеристикам и хозяйственно-экономическому значению Пахра считается типичной малой рекой [1, 23]. Длина р. Пахры составляет 135 км, площадь водосборного бассейна - 2720 км<sup>2</sup>.

Бассейн р. Пахры расположен на стыке двух физико-географических провинций - Смоленско-Московской и Москворецко-Окской. Основной фон в его пределах составляют глинисто-песчаные отложения верхней юры, которые к северу перекрываются плащом нижнемеловых пород (пески с прослоями глин) [41]. Непосредственное воздействие на ландшафт коренные породы оказывают на участках выхода на дневную поверхность, особенно в среднем и нижнем течении Пахры, где вскрываются отложения среднего карбона (известняки с прослоями мергелей и доломитов). В пределах междуречий велика ландшафтообразующая роль четвертичных отложений, перекрывающих территорию района чехлом неравномерной мощности (до 30 м). В северной и западной частях бассейна Пахры преобладает морена московского оледенения с пятнами водо-ледниковых отложений; южнее наблюдается сложный комплекс днепровской морены и среднечетвертичных водно-ледниковых образований. Разнообразие литологического состава отложений проявляется в различиях водоупорных качеств в толще четвертичных отложений, где прослеживаются 2-3 водоносных горизонта. Отмеченные различия в составе четвертичной толщи в своем влиянии на ландшафт отчасти нивелируются чехлом покровных суглинков, мощностью 2-3 м, иногда до 5-6 м, которые, по сути, и являются основными почвообразующими породами. Материалы геологической съемки свидетельствуют, что породы, оказывающие основное влияние на ландшафт, характеризуются бедностью минерального состава и содержанием большинства химических элементов в пределах их кларка [46].

Главным типом рельефа междуречных пространств является моренная суглинистая (реже песчаная) слабовсхолмленная равнина, расчлененная достаточно густой эрозионной сетью, представленной балками и оврагами с широким плоским дном и пологими задернованными склонами. В местах близкого залегания коренных пород преобладают крутые склоны; при значительной мощности четвертичных отложений формы рельефа более сглаженные. До 50% территории бассейна покрыто смешанными лесами на дерново-подзолистых почвах.

Рисунок гидросети в пределах бассейна Пахры довольно сложный, поскольку водотоки пересекают участки с развитием трещиноватых по-

род, где направление их русла приобретает ломаный характер. Река Пахра сильно меандрирует, коэффициент извилистости её русла составляет 1,6. Абсолютная отметка высоты района истока реки достигает 211 м, устья - 110 м; средний уклон 0,00075, но в действительности продольный профиль реки представляет собой ломаную кривую, поскольку наряду с углублениями (до 6-8 м) в русле встречаются острова и перекаты, а падение на отдельных участках заметно отличается от среднего, достигая местами 0,001 [1, 30]. Резкие перегибы в продольном профиле русла часто приурочены к участкам расположения бывших или действующих плотин.



Рис. 1. Обзорная схема района исследований

В верховьях долина Пахры имеет вид плоского неглубокого понижения. В 25-30 км от истока начинается заметный рост высоты берегов, здесь река вступает в более узкую и глубокую долину, склоны которой сравнительно симметричны; река течет в коренных берегах, иногда поднимающихся над ней на 25-30 м. Ширина речной долины редко достигает 1 км. Ниже г. Подольска (у с. Стрелково) Пахра вливается в Битце-

Рожайское расширение, которое тянется на северо-восток до с. Белеутово, имея длину около 9 км и ширину на отдельных участках до 3 км. Ниже этого отрезка Пахра протекает в сравнительно узкой долине, придерживаясь её правого борта. Долина Пахры имеет три надпойменные террасы и три уровня поймы. Современные аллювиальные (русовые) отложения, представленные в основном песчано-супесчанистыми, реже глинистыми разностями, характеризуются довольно однородным минеральным составом. Среди минералов легкой фракции преобладают кварц (до 70-80%) и полевые шпаты (до 15-18%); среди минералов тяжелой фракции доминируют обыкновенная роговая обманка (до 20-30%), черные рудные (20-30%), эпидот (15-20%) [46].

Режим и водность Пахры, которая относится к восточно-европейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием, типичны и нормальны для малых рек Центрального района России [1, 30] (табл. 1). В период весеннего половодья стекает от 40 до 75% водного стока. Зимний сток является постоянным и обычно составляет менее 10% годового стока. Летне-осенний сток относительно разнообразен и в отдельные дождливые годы достигает размеров весеннего половодья. В подземном питании реки участвуют горизонты меловых, юрских и каменноугольных вод, а также грунтовые воды. Наличие напорных артезианских вод в известняках карбона препятствует потерям воды речной сетью при карстовых явлениях. Ледяной покров на проточных участках реки развивается слабо, а ниже Подольска на значительном расстоянии уже многие годы практически отсутствует (из-за поступления сточных вод).

Таблица 1. Основные гидрологические характеристики р. Пахры, с. Макарово [30]

Площадь бассейна, км <sup>2</sup>	Средний расход за год, м <sup>3</sup> /с	Наибольший расход за год, м <sup>3</sup> /с	Наименьший расход за год, м <sup>3</sup> /с	Годовой модуль стока, л/с/км <sup>2</sup>	Годовой слой стока, мм	Модуль твердого стока, т/км <sup>2</sup> /год
1760	9,95	19,0	5,47	5,65	178	5-30

Основной сброс в р. Пахру промышленно-бытовых сточных вод (более 50 млн. м<sup>3</sup> в год), образующихся в пределах г. Подольска, где расположен целый ряд крупных предприятий (пищевой промышленности, заводы аккумуляторный, механический, электромеханический, кабельный, химико-металлургический, микропроводов, строительных материалов и др.), осуществляется с городских очистных сооружений по руч. Черному. В ручей также поступают сточные воды и поверхностный (ливневой) сток некоторых промышленных предприятий. Таким образом, в данном случае мы имеем типичное для многих промышленных городов сопряжение: городские очистные сооружения (основной источник поставки сточных вод) - ручей Черный (коллектор сточных вод) - река Пах-

ра, принимающая промышленно-бытовые сточные воды (зона техногенного загрязнения). Необходимо отметить, что небольшой объем промышленных сточных вод сбрасывается в р. Пахру по системе малых водотоков, впадающих в нее выше и ниже руч. Черного (ручьи Больничный, Плещеевский, Висенский и др.). Ниже г. Подольска на правом берегу Пахры расположена Щербинская свалка бытовых и промышленных отходов, которая дренируется р. Канопелькой и небольшими ручьями.

В общем случае в указанном выше сопряжении необходимо различать зону смешения сточных и речных вод (далее - зона смешения) и зону распределения загрязняющих веществ природными факторами миграции (далее - зона распределения). В свою очередь, зона смешения состоит из верхнего и нижнего участков. Верхние участки чаще всего представляют собой ручьи, принимающие сточные воды с городских очистных сооружений (в нашем случае - руч. Черный). Здесь происходит смешение всех видов сточных и поверхностных вод, а качественные и количественные геохимические параметры водного потока в существенной мере зависят от режима функционирования источников загрязнения и очистных сооружений (т. е. от режима поступления и состава сточных вод). В пределах нижних участков данной зоны осуществляется непосредственное смешение сточных вод с речными, а характеристики потока зависят, прежде всего, от степени разбавления загрязненных стоков природными водами. В зоне распределения геохимические параметры водного потока в большей степени определяются природными факторами миграции, способствующими рассеиванию и пространственно-временной дифференциации поллютантов, трансформации их форм нахождения, перераспределению загрязняющих веществ между различными компонентами речной среды. Именно здесь активно развиты процессы техногенного седиментогенеза, основным материальным продуктом которых являются техногенные илы, представляющие собой новый тип современных русловых отложений, концентрирующих различные поллютанты и определяющих многие эколого-геохимические особенности рек промышленно-урбанизированных районов [28, 48, 49, 50, 52-57].

Концентрация химического элемента, присутствующего в водной массе, может рассматриваться в качестве переменной, существующей и непрерывно изменяющейся во времени - в динамическом (временном) ряду наблюдения. Точность оценок, которые можно сделать на основе изучения таких рядов, в общем случае зависит не только от числа наблюдений, но и от внутренней структуры ряда [19]. С этих позиций для изучения поведения химических элементов в речных водах рационально проведение наблюдений, направленных, во-первых, на изучение пространственного распределения элементов в водном потоке путем организации серии *гидрохимических прослеживаний*, основанных на отборе проб воды с определенным шагом (от источника загрязнения вниз по ре-

ке с учетом времени добегаания воды от створа к створу, включая створ наблюдения, расположенный выше источника загрязнения), во-вторых, на установление временного распределения химических элементов путем организации исследований, основанных на отборе проб воды в течение определенных и достаточно длительных отрезков времени на створах, расположенных в пределах основных зон рассматриваемого сопряжения (включая фоновый створ, расположенный на водотоке, который не испытывает прямого техногенного воздействия).

Указанные наблюдения и были организованы на р. Пахре в зоне влияния г. Подольска (рис. 2). Здесь в летнюю межень осуществлялся ежедневный (с 15 июля по 15 августа) отбор проб воды на трех створах (*створы динамических наблюдений*).

Створ 1 располагался в устье руч. Черного, сток которого, как уже говорилось, практически полностью формируется за счет поступления сточных вод г. Подольска. Протяженность ручья около 1,3 км; его продольный профиль характеризуется значительным уклоном; основная масса стоков поступает с городских очистных сооружений, расположенных примерно в 800 м выше устья ручья; средний расход составляет около 1,7 м<sup>3</sup>/с. Наблюдения на этом створе позволяют охарактеризовать процесс поставки поллютантов источником загрязнения и выявить особенности их поведения в пределах верхнего участка зоны смешения.

Створ 2, отвечающий замыкающему створу нижнего участка зоны смешения, располагался на р. Пахре в 2 км ниже устья руч. Черного. На этом отрезке реки происходит основное перемешивание сточных и речных вод, а распределение элементов обуславливается главным образом гидродинамическими процессами разбавления сточных вод речными (природными) водами.

Створ 3 располагался на р. Пахре в пределах зоны распределения (в 9 км ниже устья руч. Черного, в районе с. Покров); участок речного русла до этого створа характеризуется сложным, но типичным для равнинных рек геоморфологическим строением; здесь активно идут процессы перераспределения поллютантов между различными компонентами речной среды, происходит осаждение значительной массы техногенного осадочного материала, что обуславливает формирование в речном русле техногенных илов, в свою очередь являющихся вторичными источниками поступления загрязняющих веществ в водную массу и биоту.

В качестве фонового был выбран створ 4, расположенный на р. Москвы вне зоны прямого техногенного (промышленного) воздействия (выше Можайского водохранилища, в районе с. Поречье). Здесь пробы отбирались в тот же период времени, но с интервалом в три дня. Данные, характеризующие распределение химических элементов в фоновых условиях, необходимы для установления изменений в их поведении в условиях техногенного загрязнения и оценки его интенсивности.

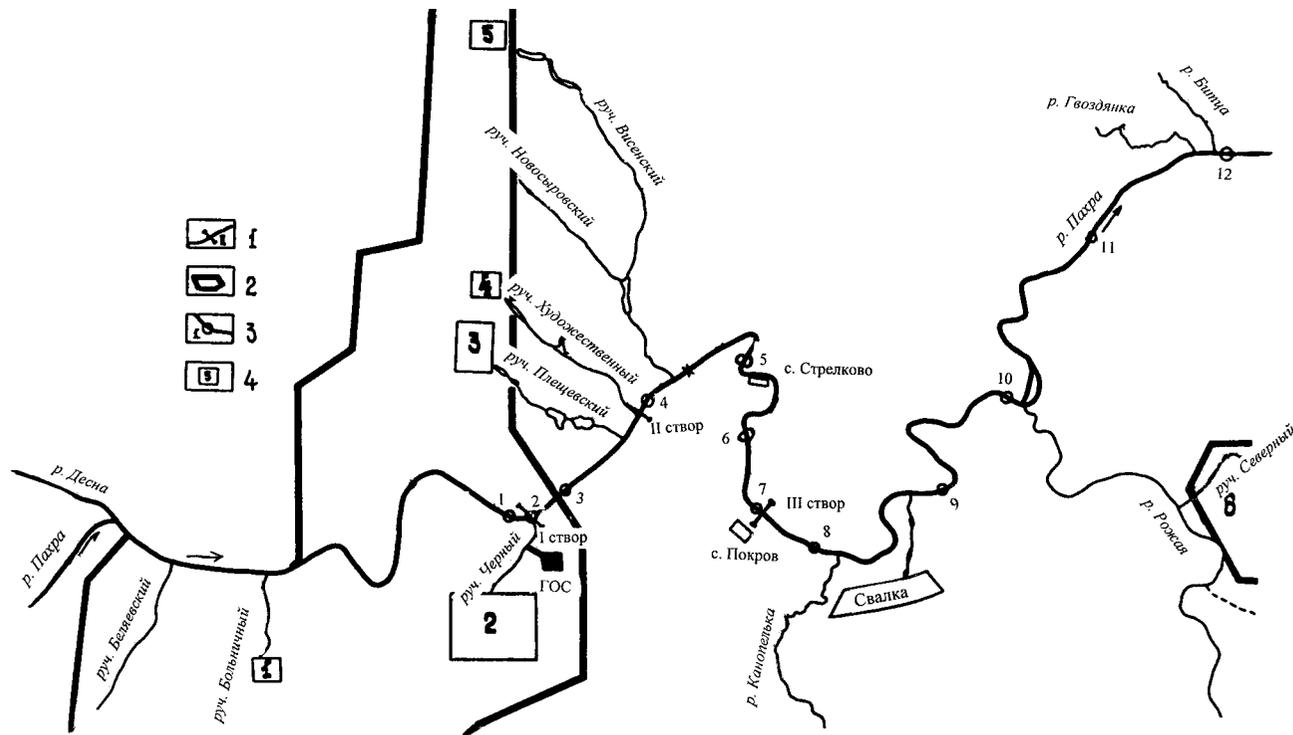


Рис. 2. Схема окрестностей г. Подольска

1 - створы динамических наблюдений (I, II, III); 2 - граница городской территории; 3 - створы гидрохимических прослеживаний (1-12); 4 - основные промышленные зоны: 1-4 - г. Подольск, 5 - г. Щербинка, 6 - г. Домодедово

На р. Пахре в районе Подольска также было оборудовано 12 *створов гидрохимического прослеживания*: первый створ на р. Пахре выше устья руч. Черного, второй - в устье ручья (створ 1 динамических наблюдений), третий на р. Пахре - в районе створа 2 динамических наблюдений, остальные - ниже города с шагом примерно 2 км (створ 7 гидрохимических прослеживаний располагался в районе створа 3 динамических наблюдений, а створ 12 гидрохимических прослеживаний - ниже места впадения в р. Пахру реки Битцы) (рис. 2). Отбор водных проб на этих створах осуществлялся также в летнюю межень (в июле-августе), по возможности, с учетом времени добегания воды от створа к створу. В общей сложности было выполнено 5 гидрохимических прослеживаний (с интервалом в 4-5 дней). В данном случае мы имеем единую стартовую точку для основной массы поллютантов, поступающих в р. Пахру со сточными водами по руч. Черному и под действием разнообразных факторов распространяющихся в водотоке. Кроме того, на р. Пахре в окрестностях г. Подольска были отобраны пробы русловых отложений (главным образом, техногенных илов), из которых в полевой лаборатории выделялись иловые воды.

С целью установления влияния изменения гидрологических условий на поведение химических элементов в речных водах определенный комплекс исследований был выполнен в период весеннего половодья на створах 1 (устье руч. Черного), 2 (р. Пахра, замыкающий створ зоны смешения) и 4 (р. Москва) динамических наблюдений. В данном случае продолжительность периода одновременных наблюдений составляла 5 дней на каждом створе.

Во всех случаях пробы воды (как средние по створу) объемом 10 л отбирались специальным отборником в белые полиэтиленовые канистры с глубины 0,5 м от водной поверхности. Необходимая предварительная подготовка проб к химическим анализам проводилась в полевой лаборатории непосредственно в день отбора в соответствии с рекомендациями [24, 25, 31, 35]. В частности, разделение растворенных (фильтрат) и взвешенных (взвесь на фильтре) форм химических элементов осуществлялось на специальной установке путем фильтрования воды под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор  $\sim 0,45$  мкм; полученные таким образом фильтрат и взвесь затем исследовались отдельно. Для определения мутности вода фильтровалась через фильтры с фиксированной массой. С целью получения значимых навесок взвеси (твердых взвешенных веществ) специально отобранные на створах динамических наблюдения и гидрохимического прослеживания пробы воды объемом 40-60 л отстаивались в течение суток в белых полиэтиленовых баках; затем вода сливалась при помощи сифона; твердый осадок (пробы *сепарационной взвеси*) высушивался на воздухе и помещался в стеклянные бюксы. Отделение иловых вод производилось центрифугированием с последую-

щим фильтрованием полученных вод через мембранный фильтр с диаметром пор  $\sim 0,45$  мкм. Пробы донных отложений высушивались на воздухе (в тени) и подвергались необходимой предварительной подготовке в соответствии с рекомендациями [24]

Химико-аналитические исследования проб (фильтрат, взвесь на фильтре, сепарационная взвесь, иловые воды) осуществлялись в полевой (Гидрохимический отряд) и стационарных (ИМГРЭ, МОМГЭ, БГГЭ) лабораториях (рис. 3). Схема фазового анализа взвеси приведена в табл. 2. Исследование распределения металлов в донных отложениях осуществлялось атомной абсорбцией.

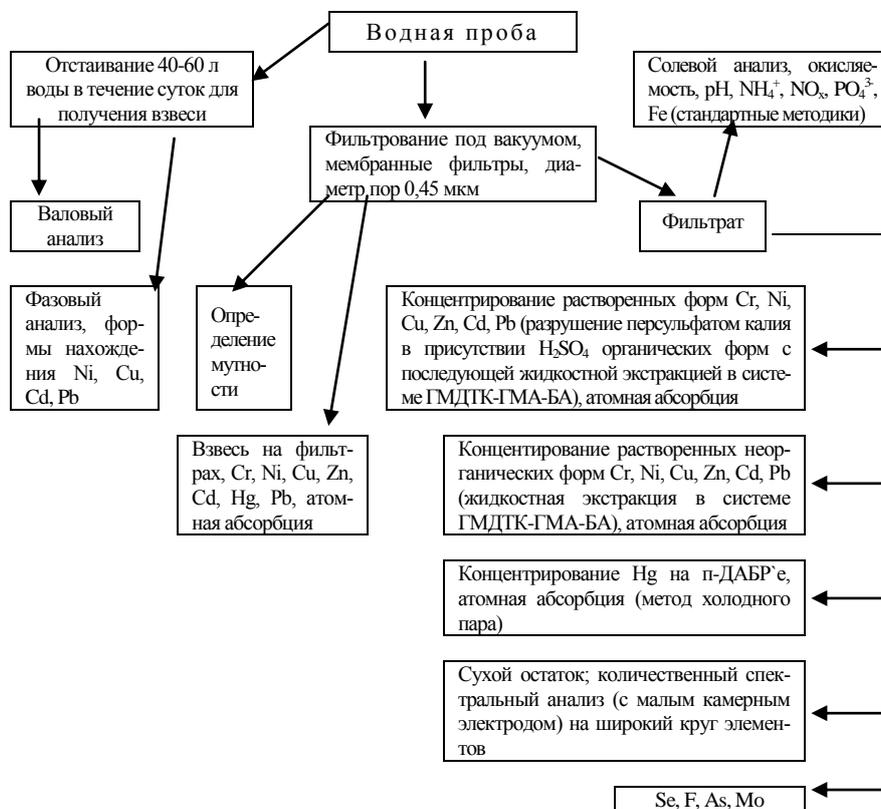


Рис. 3. Схема обработки и анализа проб поверхностных вод

Методы анализа: Se - флуориметрический; F - ионно-селективный; As - метод Гутцайта; Mo - экстракционно-фотометрический; валовый анализ взвеси - по стандартным методикам (классический силикатный анализ); ГМДТК-ГМА-БА - гексаметилендителикарбаминат гексаметилен аммония в бутилацетате.

Таблица 2. Схема последовательной обработки проб взвеси для извлечения различных групп форм металлов

№ п/п	Используемый раствор	Преобладающая группа форм и ее условное название
1	Ацетатно-буферная смесь (уксуснокислый буфер, pH=4,2; 1 объем соли 1 N раствора уксуснокислого натрия и 2 объема 1 N уксусной кислоты); соотношение Т:Ж=1:10; 20 мин. на водяной бане (до полного выхода карбонатов); фильтрование для получения фильтрата (вытяжки).	Сорбционно-карбонатные формы. Обменно-сорбированные (иногда называемых поверхностно-сорбированными) и карбонатные формы металлов, характеризующиеся высокой подвижностью.
2	Раствор пиррофосфата натрия (смесь $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ), pH ~ 13; 3-6-кратная обработка в течение 12 час. до осветления раствора, металлы определялись после разложения органического вещества серной кислотой.	Органоминеральные формы. Металлы, связанные с гумусовыми веществами; обладают повышенной подвижностью
3	Раствор 0,15 н HCl, обработка в течение 1 час., комнатная температура.	Гидроксидные формы, включающие металлы, связанные со свежими (аморфными, неустойчивыми) оксидами и гидроксидами Fe, Mn, отчасти Al; обладают повышенной подвижностью
4	Раствор 6 н HCl, обработка в течение 1 час., комнатная температура	Кристаллические формы. Металлы, связанные с кристаллическими оксидами; возможны сульфиды и самостоятельные оксиды металлов. Относительно устойчивые формы.
5	Остаток; рассчитывался путем вычитания содержания суммы предыдущих форм из валовой концентрации металлов в данном образце.	Силикатные формы. Металлы, преимущественно входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов. Устойчивые формы.

*Примечание.* Определение металлов, перешедших в вытяжку, осуществлялось атомной абсорбцией; естественно, что не исключена возможность извлечения конкретной вытяжкой малых количеств других соединений металлов.

## **Распределение и формы миграции химических элементов в фоновых условиях**

Для Верхневолжского бассейна выделяют следующие генетические типы природных вод, участвующие в формировании речного стока и, соответственно, определяющие его геохимические характеристики [30]: 1) поверхностно-склоновые воды, поступающие в водотоки по поверхности склонов; 2) почвенно-поверхностные воды, стекающие по микроручейковой сети и поступающие в русло из верхнего почвенного слоя; 3) почвенно-грунтовые воды, дренируемые реками из почвенной

толщи и временных водоносных горизонтов; 4) грунтовые воды, поступающие из постоянных водоносных горизонтов; 5) подземные воды глубоких горизонтов. В период подъема и пика половодья в речном стоке преобладают поверхностно-склоновые и почвенно-поверхностные воды, на спаде половодья - почвенно-грунтовые, в летнюю и зимнюю межени - грунтовые и, отчасти, подземные воды. В большинстве случаев уровни содержания химических элементов в грунтовых и особенно в подземных водах контролируются преимущественно литогенными факторами, в остальных типах вод обуславливаются сложным взаимодействием литогенных, атмосферных и почвенных (биогеохимических) факторов. Это определяет тот факт, что основные типы природных вод, участвующие в формировании естественного стока рек Подмосковья, характеризуются содержаниями химических элементов и их соединений, редко выходящими за пределы глобальных и региональных фоновых параметров [17, 18, 27, 42, 43]. Например, поступление в реки талых вод оказывает скорее разбавляющее действие, нежели приводит к увеличению концентраций в речных водах главных ионов (табл. 3). Исключения составляют сульфаты, содержащиеся в повышенных количествах в водах поверхностного и внутрисочвенного стока (результат взаимодействия вод с подстилающей поверхностью), и калий, которым обогащены лизиметрические воды почв (разложения органического вещества).

Таблица 3. Состав талых, речных и лизиметрических вод, мг/л

Ком- по- нент	Подмосковье, сток [18]				Пахра, фоновый участок	Лизиметрические воды подзолистых, почв [45]
	поверхностный		внутрисочвенный			
	лес	луг	лес	луг		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,6	23,3	27,4	42,5	293	16,1
Cl <sup>-</sup>	2,5	2,3	1,5	4,7	10	7,38
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26,4	12,1	25,5	23,7	15	22,5
Ca <sup>2+</sup>	8,4	8,2	12,9	17,6	68,3	9,15
Mg <sup>2+</sup>	1,8	1,5	2,4	2,7	17,3	3,31
K <sup>+</sup>	1,2	0,6	1,7	0,3	1,0	3,99
Na <sup>+</sup>	0,6	1,1	1,2	2,0	12,6	3,31
Минерализация	54,2	39,1	72,6	93,5	433	89,1

При таянии лежалого снега вдали от промышленных районов Московской области воды поверхностного и внутрисочвенного стока обычно приносят в речные воды в относительно повышенных количествах Zn, Mn, Ti, иногда Cu, и Ni, что обусловлено в основном контактом талой воды с верхними слоями почвы и лесной подстилкой [18]. Влияние выбросов крупных промышленных центров на микроэлементный состав речных вод фоновых участков рек Пахры и Москвы незначительно. На это, в частности, указывают уровни содержания элементов в гумусовом горизонте почв, характерные для разных физико-географических районов

бассейна Пахры и, как правило, не выходящие за пределы типичных фоновых уровней, приводимых в геохимической литературе (табл. 4). Дерново-подзолистые почвы и подстилающие их породы, свойственные данному региону, неплохо отмыты от легкорастворимых соединений, что определяет в целом невысокую минерализацию грунтовых вод (200-500 мг/л), которые (как и речные) характеризуются гидрокарбонатным кальциевым составом и уровнями содержания большинства элементов, которые могут быть охарактеризованы как «типичные фоновые концентрации».

Таблица 4. Химические элементы в гумусовом горизонте дерново-подзолистых почв физико-географических районов бассейна Пахры, мг/кг [41]

Элемент	Кунцевская равнина	Теплостанская возвышенность	Краснопахринская равнина	Москворецкий склон	Подольское ополье	Почвы мира, среднее [58]
B	47,3	50	61,3	54,3	51,6	20
Ti	7545	7280	8066	6428	7531	5000
V	151,8	149,2	166,6	147,1	153,1	90
Cr	70,9	74	68,7	67,1	69,4	70
Mn	827	1280	1300	957	984	1000
Co	12,6	12,3	14,1	12,9	12,1	8
Ni	20	23,4	22	23,6	23	50
Cu	25,9	29,4	24	24,3	30,5	30
Y	17,7	18,3	21,7	22,8	25,9	40
Mo	1,1	0,96	1	1,1	0,9	0,2
Ag	0,1	0,12	0,07	0,12	0,09	0,05
Ba	200	168	140	114	172	500
Yb	2,4	2,3	2,5	2,4	2,8	3
Pb	35,5	39	44	40	41	35

Распределение многих химических элементов в русловых отложениях р. Пахры также довольно однородное (коэффициенты вариации обычно находятся в пределах 29-65%), а средние концентрации близки таковым в донных отложениях фонового участка р. Москвы, в фоновых почвах и кларку литосферы (табл. 5). Наблюдаемые для некоторых элементов отклонения от глобальных параметров связаны с местными петрохимическими особенностями горных пород и почв, участвующих в формировании руслового аллювия.

Таким образом, параметры распределения главных ионов и микроэлементов в речных водах в пределах фоновых участков рек Пахры и Москвы достаточно реально отражают природную ситуацию. Это подтверждается и сравнением полученных данных с известными литературными сведениями о составе фоновых речных вод (табл. 6. 7). Безусловно, что в естественных условиях практически всегда наблюдаются определенные пространственно-временные изменения химического состава речных вод и уровней содержания в них химических элементов, которые,

однако, обуславливаются главным образом закономерной в жизни водотоков сменой гидрологических периодов, а также внутриводоемными процессами, типичными для равнинных рек, и, как правило, носят относительно кратковременный характер.

Таблица 5. Сравнительная характеристика содержаний химических элементов в донных отложениях фоновых участков речной сети

Элемент	р. Пахра		р. Москва, мг/кг	Фон в почвах, мг/кг	А мг/кг	Б мг/кг
	мг/кг	V, %				
Li	23	50	28	12,1	56	32
Be	1	47	-	0,3	-	3,8
B	48	41	30	38	-	12
Sc	2,6	38	1,8	2,8	10	10
Ti	2960	29	1900	5990	3800	4500
V	75	73	35	82	105	90
Cr	51	40	30	45	72	83
Mn	635	48	470	1250	770	1000
Co	4,9	49	3,5	7,2	14	18
Ni	18	54	16	20	52	58
Cu	30	39	23	26	33	47
Zn	123	62	75	52	95	83
Ga	9	42	6	12	18	19
Sr	31	85	35	27	320	340
Y	18	45	11	18	-	29
Zr	290	30	240	420	-	170
Nb	10	35	7	15	13	20
Mo	0,83	73	0,65	0,81	2	1,1
Ag	0,02	88	0,03	0,057	0,057	0,07
Sn	4,7	63	3	5	4,6	2,5
Sb	3	90	-	-	1,2	0,5
Ba	93	59	110	227	460	650
Yb	2,3	34	1,5	2,1	-	0,33
W	1,8	90	-	-	1,7	1,3
Hg	0,02	85	-	-	-	-
Pb	29	44	22	25	19	16
Bi	0,25	95	-	-	0,4	0,009*

Примечание. Река Пахра, верховья, русловый аллювий; р. Москва, верховья, русловой аллювий; V, % - коэффициент вариации, %; почвы - верхний горизонт, бассейн р. Пахры [41]; А - среднее содержание в осадочных породах [58]; Б - кларк литосферы [8]; \* в литературе рекомендуется использовать значение кларка Bi, предложенное А.Е. Ферсманом и равное 0,1 мг/кг. Здесь и далее в таблицах «прочерк» означает, что данные отсутствуют.

Важной особенностью химического состава фоновых речных вод является его высокая стабильность в продолжение практически всей летней межени (табл. 8). Как видим, коэффициенты вариации (по стандартному отклонению) для всех показателей находятся в пределах 21-51%. Для аммонийного азота, нитритов, легкоокисляемой органики и взвешенных веществ наблюдаются довольно высокие значения коэффициента вариации по вариационному размаху, что связано преимуще-

ственно с влиянием гидрометеорологических факторов. Так, увеличение мутности воды наблюдалось в период дождя.

Таблица 6. Химический состав вод фоновых участков, мг/л

Компонент	Пахра, верховья, лето	Река Москва, створ 4 динамических наблюдений		Приокско-террасный заповедник, р. Таденка [27, 43]		Река Протва, с. Сатино [6]	Зона гипергенеза [45]*
		лето	весна	лето	весна		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	293,85	-	85	299,69	46,3	334	222
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15	21,9	11	20,66	25,5	7	18,2
Cl <sup>-</sup>	10	8,1	11	5,27	9,9	3,6	15,9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	1,33	4	-	-	-	2,13
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,02	0,079	0,02	-	-	-	0,10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	0,0125	0,3	-	-	-	-
Na <sup>+</sup>	12,57	-	3	2,49	1,3	6,9	23,8
Ca <sup>2+</sup>	68,28	-	20	66,40	26,4	74,8	38,3
Mg <sup>2+</sup>	17,30	-	8	23,42	2,8	21,0	16,5
K <sup>+</sup>	1	3,3	5	1,14	1,3	3,0	2,74
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,5	0,88	1,3	-	-	-	0,52
H <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>	15,28	-	16	-	-	-	-
Σ <sub>M</sub> **	433,28	-	164	418,91	113,5	-	354

\* Зона умеренного климата; \*\* минерализация.

Таблица 7. Химические элементы в природных водах (раствор), мкг/л

Элемент	Пресные воды рек мира [58]	Речные воды [61]	Пресные воды [60]	Речные воды [9]	Пресные поверхностные и подземные воды [63]	Реки Московской области [55]
Li	2	3	1	2,5	4,6	2
Be	0,3	-	0,01	-	0,2	0,13
B	15	10	10	18	260	20
F	100	100	-	100	436	201
Ti	5	3	<1	3	13	6,48
V	0,5	0,9	0,9	1	2	1,38
Cr	1	1	0,5	1	2,6	1,25
Mn	8	7	<5	10	45	27,8
Fe	500	670	<30	410	391	206
Co	0,2	0,2	0,05	0,3	2,0	0,3
Ni	0,5	0,3	0,3	2,5	5,5	2,50
Cu	3	7	1,8	7	11,4	7,62
Zn	15	20	10	20	73,6	28,56
Ga	0,09	0,09	-	0,1	0,6	1
Ge	-	-	-	0,07	0,11	0,2
As	9,5	2	2	1,4	1	0,43
Se	0,2	0,2	0,1	0,2	0,87	0,128
Zr	0,8	-	-	2,6	1,34	0,8
Nb	-	-	-	0,01	<0,3	0,3
Mo	0,5	1	1	1	1,3	0,5
Ag	0,3	0,3	0,3	0,2	0,34	0,251
Cd	0,1	-	0,07	0,2	<0,1	0,133
Sb	0,2	1	0,1	1	<0,94	1,2
Ba	10	10	10	20	34,9	24,1
W	0,03	0,03	-	0,03	0,052	0,1
Hg	0,1	0,07	0,01	0,08	0,51	0,049
Pb	3	3	0,2	1	6	2,17

Таблица 8. Химический состав фоновых речных вод (створ 4 динамических наблюдения)

Показатель	Среднее	V%*	V <sub>R</sub> **
pH	7,86	4,2	11
	мг/л		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21,9	31	91
Cl <sup>-</sup>	8,1	30	86
K <sup>+</sup>	3,3	21	61
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,88	50	159
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,079	35	139
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,33	39	83
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,0125	40	96
Окисляемость, гО <sub>2</sub> /л	11,03	35	114
Сухой остаток	163,3	44	153
Мутность	24,15	51	175
	мкг/л		
Фтор	201	19	70
Титан	6,48	69	177
Ванадий	1,38	60	181
Марганец	27,8	84	226
Железо	206	22	80
Мышьяк	0,432	157	451
Селен	0,128	18	266

\* Коэффициент вариации по стандартному отклонению; \*\* коэффициент вариации по вариационному размаху.

Тяжелые металлы в речных водах мигрируют в двух основных формах - в растворенной и взвешенной. В среднем в течение всего периода наблюдений на фоновом створе для свинца и хрома заметно преобладают их взвешенные формы (67 и 85% соответственно), для цинка, меди и особенно ртути - растворенные формы (68, 62 и 96%), для никеля и кадмия характерно незначительное преобладание соответственно доли растворенных (53%) и взвешенных (53%) форм миграции (табл. 9).

Таблица 9. Тяжелые металлы в речной воде в фоновых условиях (створ 4 динамических наблюдений)

Металл	Форма	Среднее, мкг/л	V, %	V <sub>R</sub>	Сумма В + Р, мкг/л	V, %	V <sub>R</sub>	Доля В от В+Р, % **																																																																									
Cr	В	7,14 ± 3,72*	84	252	8,39 ± 0,96*	71	208	85																																																																									
	Р	1,25 ± 0,16	21	40					Ni	В	2,25 ± 0,79	57	160	4,75 ± 0,99	34	133	47	Р	2,50 ± 0,78	51	160	Cu	В	4,59 ± 2,42	85	250	12,21 ± 2,97	39	128	38	Р	7,62 ± 1,40	30	84	Zn	В	13,29 ± 3,82	42	101	41,85 ± 8,69	34	120	32	Р	28,56 ± 7,07	40	145	Cd	В	0,151 ± 0,048	52	152	0,284 ± 0,09	51	172	53	Р	0,133 ± 0,059	76	263	Hg	В	0,0019 ± 0,0022	189	618	0,051 ± 0,015	48	134	4	Р	0,0491 ± 0,0136	45	161	Pb	В	4,47 ± 1,26	46	123	6,64 ± 2,04	50	78
Ni	В	2,25 ± 0,79	57	160	4,75 ± 0,99	34	133	47																																																																									
	Р	2,50 ± 0,78	51	160					Cu	В	4,59 ± 2,42	85	250	12,21 ± 2,97	39	128	38	Р	7,62 ± 1,40	30	84	Zn	В	13,29 ± 3,82	42	101	41,85 ± 8,69	34	120	32	Р	28,56 ± 7,07	40	145	Cd	В	0,151 ± 0,048	52	152	0,284 ± 0,09	51	172	53	Р	0,133 ± 0,059	76	263	Hg	В	0,0019 ± 0,0022	189	618	0,051 ± 0,015	48	134	4	Р	0,0491 ± 0,0136	45	161	Pb	В	4,47 ± 1,26	46	123	6,64 ± 2,04	50	78	67	Р	2,17 ± 1,12	84	207								
Cu	В	4,59 ± 2,42	85	250	12,21 ± 2,97	39	128	38																																																																									
	Р	7,62 ± 1,40	30	84					Zn	В	13,29 ± 3,82	42	101	41,85 ± 8,69	34	120	32	Р	28,56 ± 7,07	40	145	Cd	В	0,151 ± 0,048	52	152	0,284 ± 0,09	51	172	53	Р	0,133 ± 0,059	76	263	Hg	В	0,0019 ± 0,0022	189	618	0,051 ± 0,015	48	134	4	Р	0,0491 ± 0,0136	45	161	Pb	В	4,47 ± 1,26	46	123	6,64 ± 2,04	50	78	67	Р	2,17 ± 1,12	84	207																					
Zn	В	13,29 ± 3,82	42	101	41,85 ± 8,69	34	120	32																																																																									
	Р	28,56 ± 7,07	40	145					Cd	В	0,151 ± 0,048	52	152	0,284 ± 0,09	51	172	53	Р	0,133 ± 0,059	76	263	Hg	В	0,0019 ± 0,0022	189	618	0,051 ± 0,015	48	134	4	Р	0,0491 ± 0,0136	45	161	Pb	В	4,47 ± 1,26	46	123	6,64 ± 2,04	50	78	67	Р	2,17 ± 1,12	84	207																																		
Cd	В	0,151 ± 0,048	52	152	0,284 ± 0,09	51	172	53																																																																									
	Р	0,133 ± 0,059	76	263					Hg	В	0,0019 ± 0,0022	189	618	0,051 ± 0,015	48	134	4	Р	0,0491 ± 0,0136	45	161	Pb	В	4,47 ± 1,26	46	123	6,64 ± 2,04	50	78	67	Р	2,17 ± 1,12	84	207																																															
Hg	В	0,0019 ± 0,0022	189	618	0,051 ± 0,015	48	134	4																																																																									
	Р	0,0491 ± 0,0136	45	161					Pb	В	4,47 ± 1,26	46	123	6,64 ± 2,04	50	78	67	Р	2,17 ± 1,12	84	207																																																												
Pb	В	4,47 ± 1,26	46	123	6,64 ± 2,04	50	78	67																																																																									
	Р	2,17 ± 1,12	84	207																																																																													

Примечание. Здесь и далее в таблицах: В и Р - соответственно взвешенные и растворенные формы; V, % - коэффициент вариации по стандартному отклонению; V<sub>R</sub> - коэффициент вариации по вариационному размаху; \* вероятностная ошибка среднего; \*\* значения округлены до целых чисел.

Своеобразно соотношение форм миграции металлов в динамическом ряду наблюдения (рис. 4-6). Так, если Ni и Hg в течение изученного отрезка времени отличались доминированием растворенных форм над взвешенными, то для остальных элементов наблюдалось явное преобладание либо взвешенных, либо растворенных форм, что особенно характерно для Cu и Pb, в меньшей степени для Zn, Cr и Cd. Распределение концентраций взвешенных и растворенных форм и валовых содержаний почти всех металлов отличается относительно невысокой временной вариацией (значения коэффициентов вариации по стандартному отклонению находятся в пределах 21-84%). Исключение составляют взвешенные формы ртути, для которых (при очень низких содержаниях) было установлено довольно неоднородное распределение. Почти для всех металлов наблюдается достаточно высокая амплитуда колебаний (широта рассеяния) их валовых содержаний в воде, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов вариации по вариационному размаху. Несмотря на то, что значения этого показателя обычно зависят от случайных обстоятельств, данный факт указывает на наличие факторов, способных вызвать существенные временные колебания содержаний металлов в речных водах. Следует еще раз подчеркнуть, что в роли таких факторов выступают, как

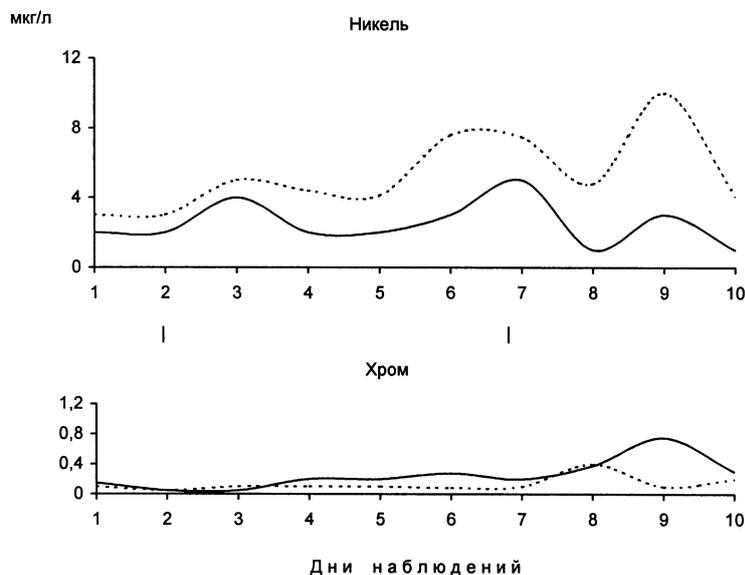


Рис. 4. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм никеля и хрома в воде р. Москвы (створ 4 динамических наблюдений)

правило, гидрометеорологические явления, которые и обуславливают тот факт, что во временном ряду наблюдений выраженная корреляционная связь как между распределением растворенных и взвешенных форм отдельных металлов, так и между распределением конкретных форм различных металлов практически отсутствует (табл. 10, 11). Отсюда следует,

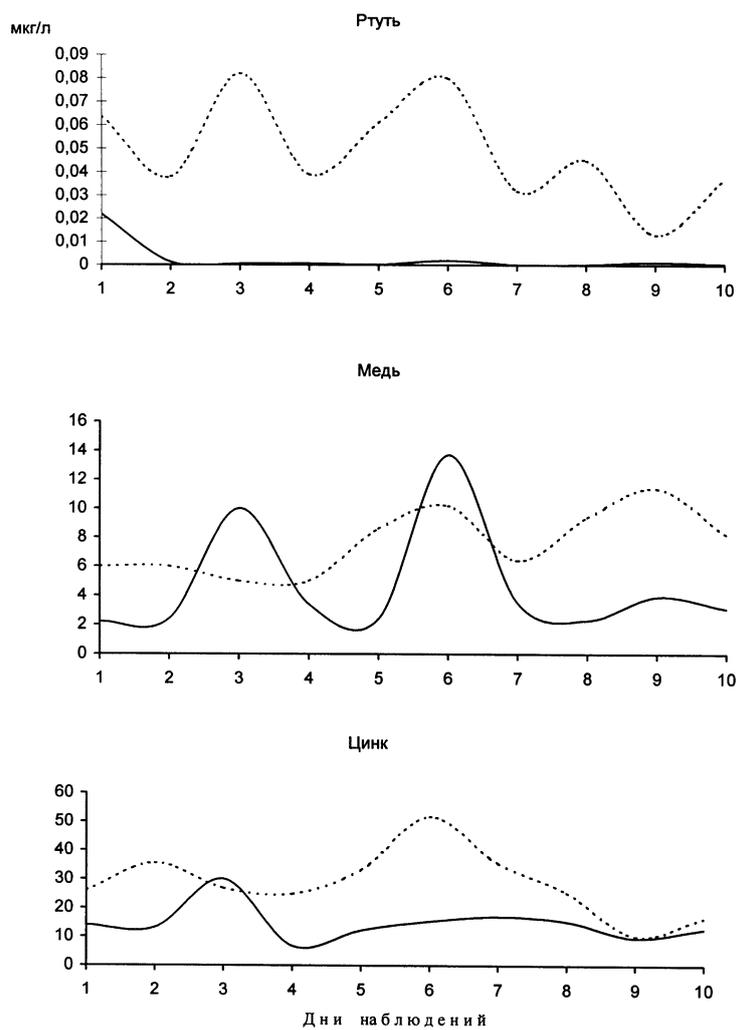


Рис.5. Распределение растворенных (точки) и взвешенных форм (сплошная линия) металлов в воде р. Москвы (створ 4 динамических наблюдений)

что существующие колебания концентраций металлов асинхронны в динамическом ряду наблюдения, по-разному проявляются для различных химических элементов и их форм миграции, а поведение металлов в речных водах зависит от влияния целого ряда случайных факторов (прежде всего, внешних).

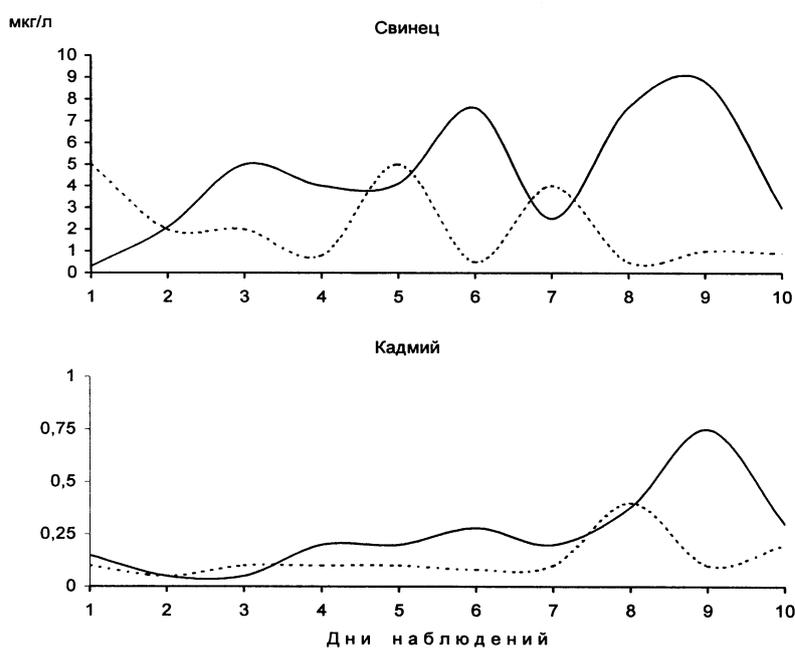


Рис. 6. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм свинца и кадмия в воде р. Москвы (створ 4 динамических наблюдений)

Асинхронность появления экстремальных концентраций наиболее характерна для растворенных форм металлов, а их взвешенные формы мигрируют более согласованным во времени потоком с синхронным появлением в динамическом ряду наблюдения максимальных или минимальных концентраций (см. рис. 4-6). В существенной мере это может быть обусловлено тем, что поведение растворенных форм элементов в речных водах обуславливается влиянием не только внешних факторов (например, изменением гидрометеорологических условий, меняющего, в свою очередь, гидрологические параметры водного потока и его насыщенность транспортируемыми наносами), но и контролируется внутриводоемными процессами (например, физико-химическими и биогеохимическими), роль которых, судя по всему, особенно значима для Cu, Ni и Cr.

Таблица 10. Корреляционная матрица содержаний металлов, мутности и расхода воды (створ 4 динамических наблюдений)

	<b>M</b>	<b>H</b>	<b>Cr<sub>в</sub></b>	<b>Cr<sub>р</sub></b>	<b>Ni<sub>в</sub></b>	<b>Ni<sub>р</sub></b>	<b>Cu<sub>в</sub></b>	<b>Cu<sub>р</sub></b>	<b>Zn<sub>в</sub></b>	<b>Zn<sub>р</sub></b>	<b>Cd<sub>в</sub></b>	<b>Cd<sub>р</sub></b>	<b>Hg<sub>в</sub></b>	<b>Hg<sub>р</sub></b>	<b>Pb<sub>в</sub></b>
<b>Pb<sub>р</sub></b>	0,57	-0,03	-0,13	<b>-0,71</b>	-0,44	0,25	-0,35	-0,33	0,10	0,14	0,04	-0,35	0,47	0,19	0,45
<b>Pb<sub>в</sub></b>	0,01	-0,34	0,14	-0,43	0,12	0,29	-0,2	0,07	0,23	0,08	0,24	0,26	-0,36	0,04	
<b>Hg<sub>р</sub></b>	<b>0,73</b>	0,36	<b>0,75</b>	-0,06	0,19	0,10	0,65	-0,23	0,61	0,59	-0,13	-0,13	0,26		
<b>Hg<sub>в</sub></b>	<b>0,80</b>	<b>0,64</b>	-0,09	-0,28	-0,33	-0,13	-0,13	-0,20	-0,06	-0,03	-0,02	-0,18			
<b>Cd<sub>р</sub></b>	-0,17	0,36	-0,05	0,34	0,48	-0,51	-0,26	0,30	0,01	-0,29	0,28				
<b>Cd<sub>в</sub></b>	0,28	-0,23	0,08	0,23	<b>0,84</b>	-0,12	0,23	0,41	-0,16	0,48					
<b>Zn<sub>р</sub></b>	0,56	0,32	0,45	0,20	0,45	0,29	0,54	-0,08	0,21						
<b>Zn<sub>в</sub></b>	0,40	0,24	<b>0,83</b>	-0,34	-0,14	0,50	0,61	-0,31							
<b>Cu<sub>р</sub></b>	<b>-0,28</b>	<b>-0,72</b>	<b>-0,13</b>	0,07	0,42	-0,19	0,14								
<b>Cu<sub>в</sub></b>	0,26	0,08	<b>0,84</b>	0,08	0,36	0,43									
<b>Ni<sub>р</sub></b>	0,15	-0,20	0,54	-0,58	-0,21										
<b>Ni<sub>в</sub></b>	-0,01	-0,23	0,20	0,60											
<b>Cr<sub>р</sub></b>	-0,25	-0,20	-0,16												
<b>Cr<sub>в</sub></b>	0,41	0,25													
<b>H</b>	<b>0,69</b>														

Примечание: M – мутность воды; H – расход воды; символы «в» и «р» - соответственно взвешенная и растворенная форма; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,62$

Таблица 11. Корреляционная матрица содержаний металлов во взвеси, взвешенных форм и мутности воды (створ 4)

	<b>M</b>	<b>Cr<sub>в</sub></b>	<b>Cr<sub>г</sub></b>	<b>Ni<sub>в</sub></b>	<b>Ni<sub>г</sub></b>	<b>Cu<sub>в</sub></b>	<b>Cu<sub>г</sub></b>	<b>Zn<sub>в</sub></b>	<b>Zn<sub>г</sub></b>	<b>Cd<sub>в</sub></b>	<b>Cd<sub>г</sub></b>	<b>Hg<sub>в</sub></b>	<b>Hg<sub>г</sub></b>	<b>Pb<sub>в</sub></b>
<b>Pb<sub>г</sub></b>	<b>-0,65</b>	-0,21	0,36	-0,01	0,45	-0,03	0,71	-0,35	<b>0,78</b>	-0,28	0,49	-0,23	0,33	-0,19
<b>Pb<sub>в</sub></b>	0,01	0,14	0,11	0,12	-0,06	-0,23	-0,09	0,23	-0,10	0,24	0,00	-0,36	-0,55	
<b>Hg<sub>г</sub></b>	0,27	-0,27	-0,19	-0,48	-0,24	-0,16	0,11	-0,29	0,05	-0,27	-0,12	<b>0,83</b>		
<b>Hg<sub>в</sub></b>	<b>0,71</b>	-0,09	-0,35	-0,33	-0,47	-0,13	-0,34	-0,06	-0,41	-0,02	-0,38			
<b>Cd<sub>г</sub></b>	<b>-0,64</b>	-0,42	-0,10	0,50	<b>0,91</b>	-0,16	0,26	-0,54	0,36	0,45				
<b>Cd<sub>в</sub></b>	0,28	0,08	-0,21	<b>0,84</b>	0,34	0,23	<b>-0,62</b>	-0,16	-0,46					
<b>Zn<sub>г</sub></b>	<b>-0,65</b>	0,02	0,52	-0,29	0,29	0,05	<b>0,89</b>	0,15						
<b>Zn<sub>в</sub></b>	0,40	<b>0,83</b>	0,59	-0,14	-0,52	0,51	0,06							
<b>Cu<sub>г</sub></b>	<b>-0,70</b>	-0,60	0,55	-0,44	0,28	0,01								
<b>Cu<sub>в</sub></b>	0,26	<b>0,84</b>	<b>0,68</b>	0,36	-0,09									
<b>Ni<sub>г</sub></b>	<b>-0,70</b>	-0,32	0,03	0,60										
<b>Ni<sub>в</sub></b>	-0,01	0,20	0,06											
<b>Cr<sub>г</sub></b>	-0,15	<b>0,79</b>												
<b>Cr<sub>в</sub></b>	0,41													

Примечание: M - мутность воды; символ «в» - взвешенная форма; символ «г» - концентрация металла во взвеси; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,62$

Количество химического элемента, мигрирующего в речном потоке во взвешенной форме, определяется двумя основными факторами [36]. Во-первых, абсолютным содержанием его в речной взвеси (т. е. концентрацией в твердом взвешенном веществе, выражаемой, например, в мг/кг); во-вторых, мутностью речной воды (количеством транспортируемой водным потоком взвеси, выражаемого в мг/л). В фоновых условиях для Pb, Cd, Zn, Cu и Ni характерна значимая обратная корреляционная связь между мутностью воды и их концентрациями в речной взвеси; для Cr подобная связь была выражена слабо; для Hg, наоборот, фиксировалась прямая связь между ее концентрацией во взвеси и мутностью воды. Прямая корреляционная связь отмечается также между мутностью и расходом воды (увеличение количества транспортируемых рекой взвешенных веществ во время дождя). Поступление во время дождя в реку более грубых литогенных частиц явно способствует разубоживанию содержания большинства металлов в речной взвеси. Исключение составляет Hg, для которой характерен небольшой рост концентраций во взвеси, что свидетельствует о поступлении в водоток осадочного материала с повышенными концентрациями этого металла. Это, возможно, указывает на определенную роль атмосферных выпадений в поставке ртути на поверхность водосбора.

Таким образом, в динамическом ряду наблюдений распределение содержаний взвешенных форм Hg обуславливается, прежде всего, массой металла во взвеси, в меньшей степени - мутностью речной воды, распределение взвешенных форм Cr, Ni, Cd - главным образом абсолютными концентрациями их во взвеси; для взвешенного Zn прослеживается слабая прямая связь с мутностью речной воды и абсолютным его содержанием во взвеси, для Cu - отмечается лишь слабая прямая связь с мутностью, для Pb видимой корреляционной связи с мутностью и его концентрациями во взвеси не наблюдается. Следует отметить, что Hg и Pb отличаются наиболее высокой временной вариацией их концентраций в твердом взвешенном веществе, для них же характерна и максимальная амплитуда колебаний (табл. 12). Распределение в речной взвеси концентраций других металлов было относительно стабильным в течение всего периода наблюдения.

Таблица 12. Металлы в речной взвеси фонового участка

Металл	Среднее, мг/кг	V, %	V <sub>R</sub>
Cr	308 ± 117,6	62	195
Ni	115,8 ± 44,4	62	176
Cu	180,4 ± 86,9	78	237
Zn	630,4 ± 215,1	55	115
Cd	7,5 ± 2,6	56	180
Hg	0,068 ± 0,050	118	357
Pb	261,7 ± 158,2	97	335

Фоновая речная взвесь более обогащена химическими элементами, нежели фоновые почвы и фоновые донные отложения, что типично для многих других регионов (табл. 13). В существенной мере это определяется тем, что взвесь, особенно в малых

и средних равнинных реках, представляет собой тонкодисперсный материал, обладающий высокой сорбционной способностью; в ее составе присутствует речной планктон, также активно фиксирующий металлы, содержащиеся в речной воде.

Таблица 13. Фоновые концентрации металлов в речной взвеси, донных отложениях и почвах, мг/кг

Металл	Московская область			Речная взвесь			
	Речная взвесь	Донные отложения	Почвы	Заокское плато [42]	Волга, [9]	Реки мира [9, 10]	р. Саскуэханна [62]
Cr	308	51	45	-	183	130	128
Ni	115,8	18	20	110	76	84	150
Cu	180,4	30	26	-	86	80	175
Zn	630,4	123	52	-	260	310	1020
Cd	7,5	0,3	0,3	-	-	0,7	21
Hg	0,068	0,01	0,01	-	-	-	-
Pb	261,7	29	25	280	-	147	278

Средние фоновые содержания взвешенных форм металлов достаточно близки известным в литературе значениям (табл. 14). Средние концентрации взвешенных форм металлов в реках мира, приводимые в табл. 14, рассчитывались при средней мутности речных вод в 510 мг/л, а мутность незагрязненных рек Подмосковья обычно колеблется в пределах 20-40 мг/л, кратковременно возрастая (в 2-3 раза) в периоды дождей и половодья. Показательно, что если исходить из средней мутности рек мира на порядок меньше, то глобальные параметры распределения изученных металлов хорошо соотносятся со средними концентрациями большинства из них в фоновых речных водах Московской области.

Таблица 14. Взвешенные формы металлов в речных водах, мкг/л

Металл	Створ 4, р. Москва		Верхняя Волга, весна [17]	р. Москва, верховья [18]	Реки мира, среднее* [10]
	лето	весна			
Cr	7,14	3,49	2,0	-	66
Ni	2,25	2,79	1,1	-	43
Cu	4,59	4,89	3,0	2,1-3,0	41
Zn	13,29	19,23	29,8	13-60	158
Cd	0,151	0,17	-	-	0,36
Hg	0,0019	-	-	-	-
Pb	4,47	2,09	2,0	-	75

\* Вычислено при средней мутности рек 510 мг/л.

Растворенные формы химических элементов, мигрирующих в речных водах, в общем случае складываются из суммы неорганических и органических компонент. Для всех металлов было характерно преобла-

дание неорганических (очевидно, ионных) форм и лишь для Ni относительное содержание органических соединений было достаточно велико и достигало 50% общей концентрации в растворе вод (табл. 15).

Таблица 15. Формы нахождения металлов в растворе фоновых речных вод, мкг/л

Форма	Никель	Медь	Цинк	Кадмий
Органическая	4,00	2,73	6,54	0,03
Неорганическая	4,00	4,67	26,36	0,58
Общая растворенная	8,00	7,40	32,90	0,61
Доля органической от общей, %	50,0	36,9	19,9	5,0

Примечание. Приведены средние данные за 6 дней наблюдения на створе 4.

В речной взвеси химические элементы также были закреплены в различных формах нахождения. Для никеля наблюдалось преобладание сорбционно-карбонатных форм, а для меди - органических и сорбционно-карбонатных (табл. 16).

Таблица 16. Формы нахождения меди и никеля в фоновой речной взвеси, средняя доля от валового содержания, % (створ 4 динамических наблюдений)

Металл	Сорбционно-карбонатные	Органические	Оксидные	Кристаллические	Силикатные
Cu	30,3	40,3	12,3	16	1,1
Ni	52,5	12,5	2	16,7	16,3

Таким образом, установленные параметры распределения химических элементов в речных водах, уровни содержания и баланс соотношений их растворенных и взвешенных форм реально отражают существующую в фоновых условиях ситуацию. Важной особенностью химического состава фоновых речных вод является его достаточно высокая временная стабильность. Установленные пространственно-временные изменения поведения тяжелых металлов обуславливаются главным образом типичными для рек гидрологическими явлениями и внутриводоемными (физико-химическими и биогеохимическими) процессами и, как правило, происходят в пределах значений, характерных для многих рек, не затронутых интенсивным промышленным воздействием.

## **Распределение и формы миграции тяжелых металлов в условиях техногенеза**

Канализационный сток г. Подольска, поступающий в р. Пахру по руч. Черному, характеризуется высокими содержаниями многих химических элементов и их соединений, концентрации которых значительно

превышают фоновые уровни в природных водах (табл. 17). Расчеты показывают, что по руч. Черному в р. Пахру ежегодно поступает не менее 3 тыс. т осадочного материала, своими геохимическими характеристиками резко отличающегося от природного руслового аллювия (табл. 18, 19).

Таблица 17. Химический состав вод руч. Черного, растворенные формы

Компонент	Среднее	V%	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub> *
pH	7,89	9,5	28	-
		мг/л		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	19,78	39	195	22,5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,0	51	145	25,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,34	36	149	1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,63	31	79	50,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	62,66	18	56	2,9
Cl <sup>-</sup>	93,81	14	82	11,6
K <sup>+</sup>	15,5	16	77	4,7
Окисляемость	7,75	40	188	-
Мутность	53,43	92	505	2,2
		мкг/л		
F	706,3	15	71	3,5
Ti	29,06	116	512	4,5
V	4,91	-	-	-
Mn	56,38	69	303	2
Fe	274	67	326	1,3
As	1,03	73	339	2,4
Se	0,291	17	69	2,3
Ag	0,18	67	267	-
Ba	95,8	44	180	1,1

\* Здесь и далее коэффициент концентрации относительно фонового содержания.

Таблица 18. Химический состав взвеси, поступающей с водами руч. Черного, техногенных илов из р. Пахры ниже ручья и фонового аллювия, % [46, 56]

Компонент	Взвесь	Техногенные илы	Фоновый аллювий
SiO <sub>2</sub>	28,3	69,92	83,75
TiO <sub>2</sub>	0,40	0,40	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,50	6,20	4,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	3,21	1,94
FeO	3,20	-	-
MnO	-	0,08	0,003
MgO	2,32	0,42	0,50
CaO	8,14	5,44	2,73
Na <sub>2</sub> O	0,88	0,72	0,57
K <sub>2</sub> O	1,15	1,97	1,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,69	0,39
Потери при прокаливании	41	4,90	1,2

Таблица 19. Геохимические ассоциации в осадках сточных вод (ОСВ) Подольска и техногенных илах (ТИ) руч. Черного

Компонент	Ассоциация и порядок значения K <sub>C</sub> химических элементов				
	>100	100-30	30-10	10-3	3-1,5
ОСВ (Ачкасов, 1987)	Cd-Ag	Pb-Sn-Cu	In-Ni-Hg-Bi-Cr-Zn-W-Sb	Sr-Be-Mo	As-Co-Mn-Ba
ТИ [47, 56]	Hg-Ag	Cd-In	Cu-Ni-Pb-Sn-Sb-Se	V-Zn-Cr-Nb-P-W-As-Bi-Sr-Ba	Co-Be-Mo-Sc-F-Y

### ***Техногенная поставка загрязняющих веществ канализационным стоком города***

В пределах верхнего участка зоны смешения (в воде руч. Черного, принимающего сток г. Подольска) техногенные геохимические аномалии формируются в результате поступления двух основных потоков металлов: потока взвешенных и потока растворенных форм (табл. 20). Для Cr, Ni и Cd наиболее интенсивно аномалии проявились в растворенной форме, для Cu, Zn, Hg и Pb - во взвешенной форме. По сравнению с фоновыми уровнями особенно существенно было увеличение валовых содержаний Cd, Hg и Ni. Для всех изученных элементов велико значение взвешенных форм, а для Cr, Pb, Cu и Zn они преобладали. Техногенное воздействие обусловило трансформацию природного соотношения (баланса) взвешенных и растворенных форм миграции металлов: для Pb, Zn, Cu и особенно Hg относительно возросла доля взвешенных форм, для Cr, Ni и Cd - растворенных соединений.

В свою очередь, для растворенных форм Cu, Zn и Ni характерно преимущественное поступление в неорганических формах, а для Cd - в органических формах (табл. 21). Такое соотношение растворенных форм, судя по всему, связано с тем, что в загрязненных водах, как правило, существенно снижается относительное содержание высокомолекулярных природных органических веществ типа «водный гумус», и заметно преобладает техногенная низкомолекулярная органика. Хорошо известно, что комплексообразующая способность последней в отношении, например, Cu и Ni намного ниже, чем у природных гумусовых веществ [26]. Именно поэтому в условиях техногенного загрязнения уже доминируют их комплексы с неорганическими лигандами, а также ионные формы. Очевидно, что за счет более выраженного сродства Zn к низкомолекулярным органическим лигандам в водах ручья Черного и отмечается определенное увеличение доли его органических растворенных форм. Кадмий характеризуется невысокой комплексообразующей способностью, мало характерна для него и связь с природными органическими лигандами [20]. Вполне вероятно, что в условиях загрязнения его преобладающей формой в растворе речных вод является неорганическая ионная. С другой стороны, для этого металла установлена способность активно формировать достаточно устойчивые хелатные соединения с различными синтетическими органическими веществами (например, с ПАВ и т. п.) [26], что, по всей видимости, во многом и обуславливает высокую долю органически связанного растворенного Cd в сильно загрязненных водах руч. Черного, содержащих большие количества техногенной органики [11], фиксируемой даже визуально (нефтеподобные пятна, активное пенообразование и т. д.).

Таблица 20. Металлы в воде в пределах верхнего участка зоны смешения (створ 1 динамических наблюдений)

Ме- талл	Фор- ма	Среднее, мкг/л	V %	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>	B+P, мкг/л	V, %	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>	Доля B от B+P, % **
Cr	B	29,44 ± 4,43	60	260	4,1	39,41 ± 7,81	57	283	4,7	75
	P	9,97 ± 3,41	99	351	8					
Ni	B	26,14 ± 7,81	86	400	11,6	75,55 ± 11,10	42	193	15,9	35
	P	49,41 ± 7,88	46	174	19,8					
Cu	B	73,75 ± 17,04	67	283	16,1	108,99 ± 17,76	47	182	8,9	68
	P	35,24 ± 10,15	83	462	4,6					
Zn	B	69,83 ± 15,05	62	252	5,3	118 ± 13,99	34	141	2,8	59
	P	48,17 ± 5,67	34	139	1,7					
Cd	B	3,22 ± 0,76	68	273	21,3	9,33 ± 5,12	158	784	32,9	35
	P	6,11 ± 5,06	238	1180	45,9					
Hg	B	0,61 ± 0,21	99	411	321	1,34 ± 0,27	59	206	26,3	46
	P	0,73 ± 0,13	52	219	15					
Pb	B	40,00 ± 10,70	77	235	8,9	45,78 ± 10,73	68	214	6,9	87
	P	5,78 ± 2,02	101	406	2,7					

Таблица 21. Растворенные формы металлов в воде зоны смешения, мкг/л

Форма	Медь		Цинк		Никель		Кадмий	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Органическая	7,3	2,90	11,46	11,30	10,21	4,4	4,4	0,72
Неорганическая	33,6	12,48	39,27	26,14	45,88	13,8	4,85	0,98
Общая растворенная	40,9	15,38	50,73	37,44	56,09	18,2	9,25	1,7
Доля органической, %	18	19	23	30	18	24	48	42

Примечание. 1 и 2 - соответственно верхний и нижний участки зоны смешения; приведены средние данные за 30-дневный период наблюдения.

Техногенное загрязнение речных вод тяжелыми металлами, связанное с взвесью, формируется двумя способами [46]. Во-первых, при увеличении мутности вод в результате поступления литогенных частиц, характеризующихся фоновыми уровнями элементов. В этом случае происходит увеличение массы металлов в единице объема воды (результаты выражаются в мг/л), что при исследовании и фиксируется как загрязнение, хотя весовые концентрации поллютантов во взвеси часто не выходят за пределы фона (кларка). Во-вторых, при поступлении в воды техногенных частиц с высокими абсолютными концентрациями (результаты выражаются в мг/кг) в них металлов. В данном случае увеличение массы поллютантов в единице объема воды происходит преимущественно за счет его высоких концентраций непосредственно во взвеси, а не за счет увеличения мутности воды. Обычно наиболее резко техногенные аномалии металлов проявляются при поступлении в реки значительных количеств взвеси, обогащенной ими. Такая ситуация особенно типична для верхних участков зоны смешения (табл. 22).

Таблица 22. Металлы в твердом взвешенном веществе (створ 1 динамических наблюдений)

Металл	Среднее, мг/кг	V%	$V_R$	$K_C$
Cr	11,56 ± 123,89*	68	214	170
Ni	556,59 ± 90,34	47	240	4,8
Cu	1587,6 ± 346,9	63	352	8,8
Zn	1637 ± 318	56	338	2,6
Cd	74,13 ± 16,18	63	313	9,9
Hg	11,56 ± 2,71	68	214	170
Pb	887,13 ± 177,90	58	332	3,4

В поступающем с канализационным стоком взвешенном веществе (в техногенной взвеси) для изученных металлов характерно преимущественное закрепление в легкоподвижных и относительно подвижных формах (табл. 23).

Это определяет потенциальную миграционную способность химических элементов и возможность последующего преобразования их форм в речной среде. Увеличение содержания тонких частиц в составе взвеси, характерное для зон техногенного загрязнения, приводит к возникновению особых динамических эффектов в зоне контакта воды с поверхностью

частиц [5], что, в частности, способствует высвобождению химических элементов и их соединений из твердых взвешенных веществ в водную фазу.

Таблица 23. Формы нахождения химических элементов во взвешенном веществе в зоне смешения (створы 1 и 2 динамических наблюдений)

Элемент	Участок	Вал, мг/кг	Сорбционно-карбонатные		Органические	
			1	2	1	2
Никель	Верхний	425	172,1	40,5	63,3	14,9
	Нижний	258	112	43,4	37,2	14,4
Медь	Верхний	1386	43	3,1	223,2	16,1
	Нижний	747	139,7	18,7	171,1	22,9
Кадмий	Верхний	78,3	57,1	72,9	2,7	3,5
	Нижний	40	33,4	83,5	0,6	1,5
Свинец	Верхний	1023	81,8	8	68,6	6,7
	Нижний	670	79,1	11,8	71	10,6

Окончание табл. 23.

Элемент	Оксидные		Кристаллические		Силикатные	
	1	2	1	2	1	2
Никель	65,5	14,7	54,4	12,8	72,7	17,1
	38,2	14,8	57,3	22,2	13,3	5,2
Медь	313,2	22,6	731,8	52,8	74,8	5,4
	221,1	29,6	183	24,5	32,1	4,3
Кадмий	10,3	13,1	4,8	5,2	3,4	4,3
	4,3	10,8	0,6	1,5	1,1	2,7
Свинец	308,9	30,2	509,5	49,8	54,2	5,3
	188,9	28,2	253,3	37,8	77,7	11,6

Примечание. 1 - абсолютная концентрация, мг/кг; 2 - доля формы от вала, %; приведены средние значения за 30 дневный период наблюдения; средняя мутность воды в пределах верхнего и нижнего соответственно равна 53,1 мг/л и 28,0 мг/л.

Яркой особенностью поведения химических элементов в водах ручья Черного является резко выраженная неоднородность распределения их концентраций в динамическом ряду наблюдения (рис. 7-13, створ 1), которая, как правило, проявляется на общем высоком фоне их содержания, что свидетельствует о стабильности техногенных геохимических аномалий (об устойчивости техногенного загрязнения вод). Для Cd, Cr, Cu неоднородность временного распределения наиболее резко проявилась для их растворенных форм, а для Hg, Pb, Ni и Zn - для взвешенных форм. Характерно, что для Cr, Pb, Cu, отчасти Cr наблюдается преобладание дней, в течение которых они поступают в р. Пахру во взвешенной форме; для других металлов характерно незакономерное соотношение взвешенных и растворенных форм в динамическом ряду наблюдения. Это является следствием неустойчивого (дискретного) режима поставки поллютантов с канализационным стоком города.

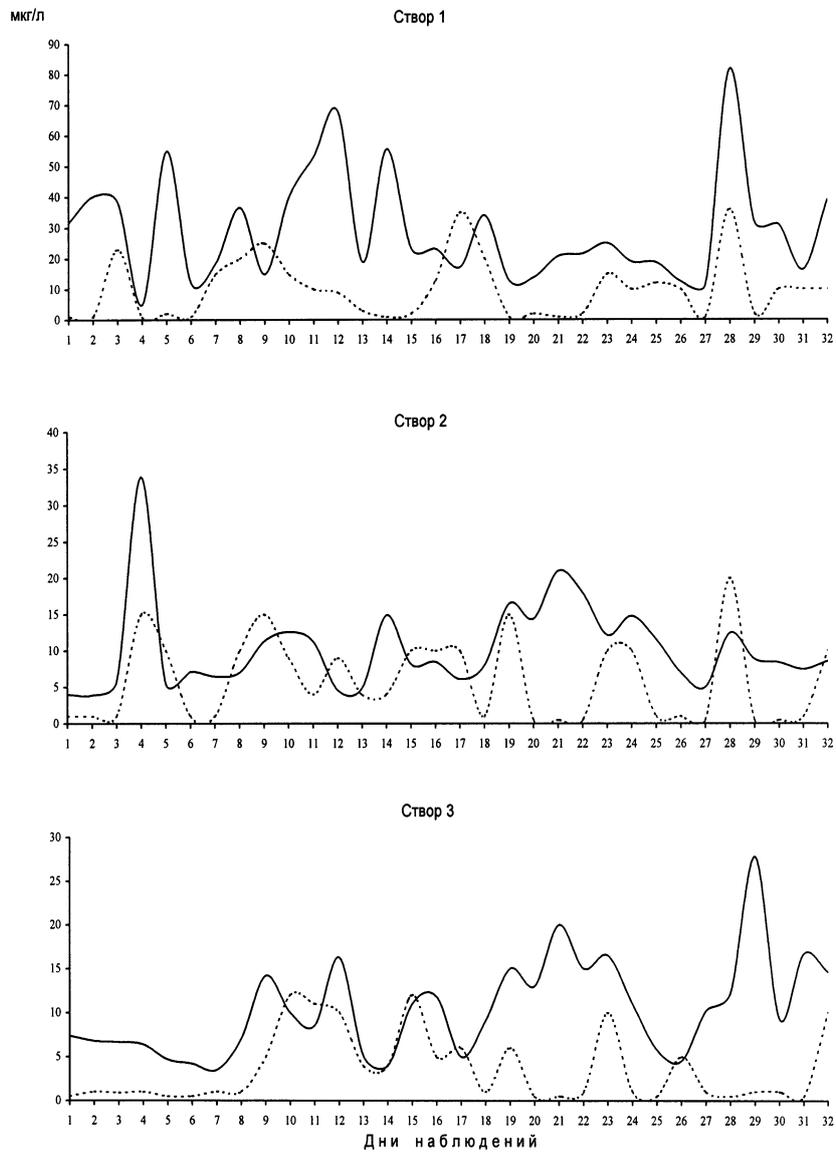


Рис. 7. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм хрома в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

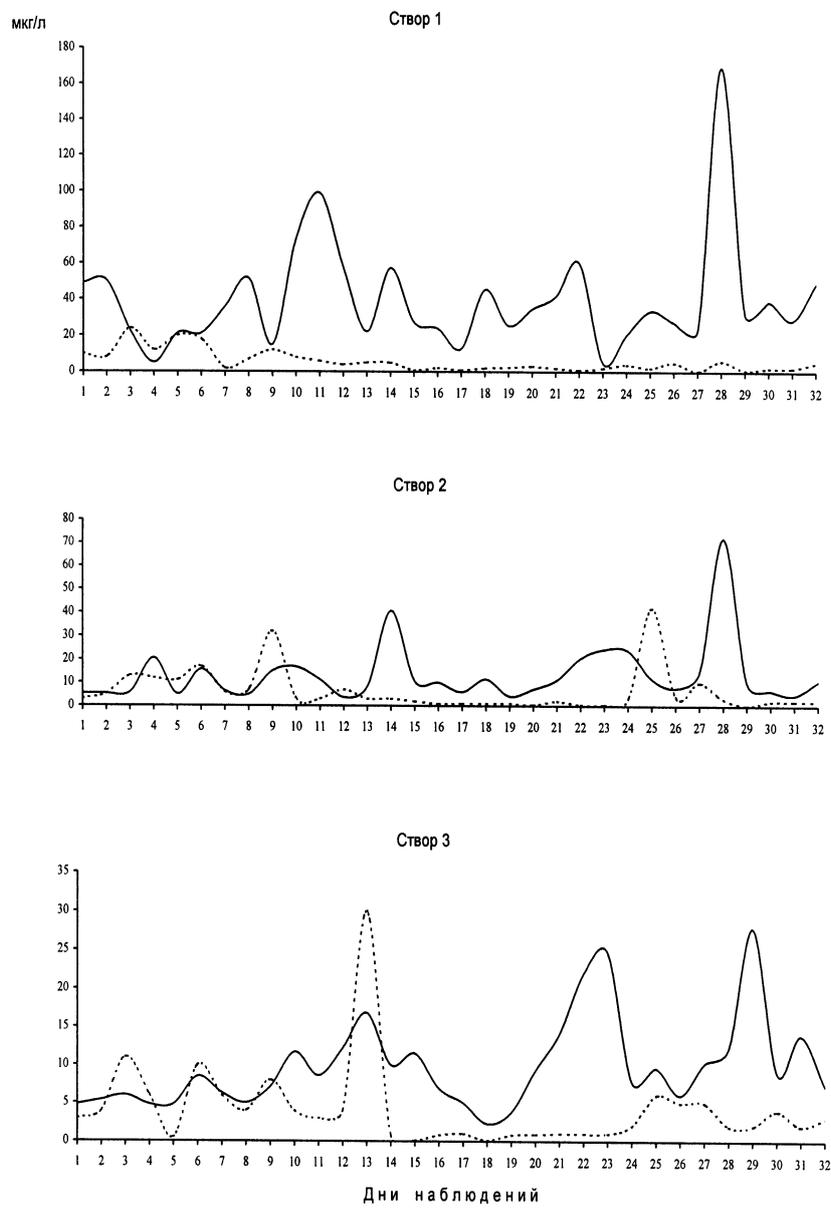


Рис. 8. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм свинца в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

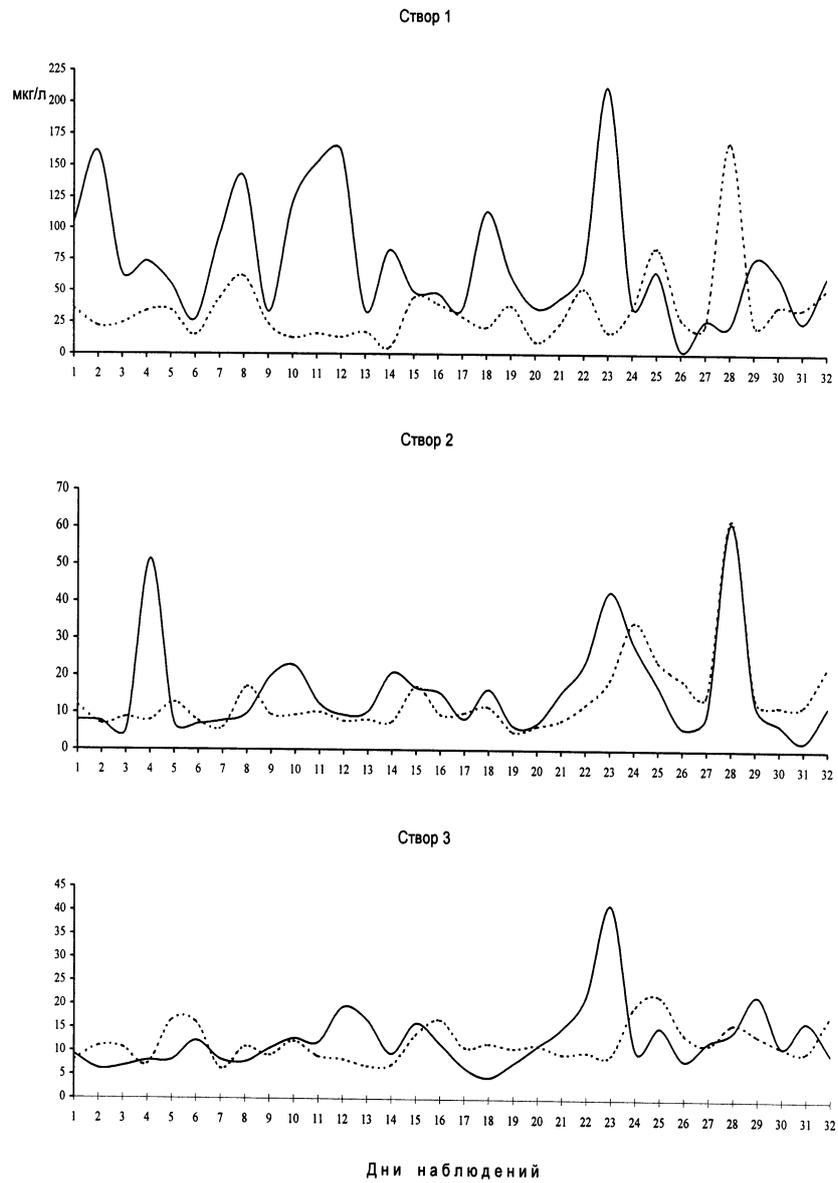


Рис. 9. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм меди в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

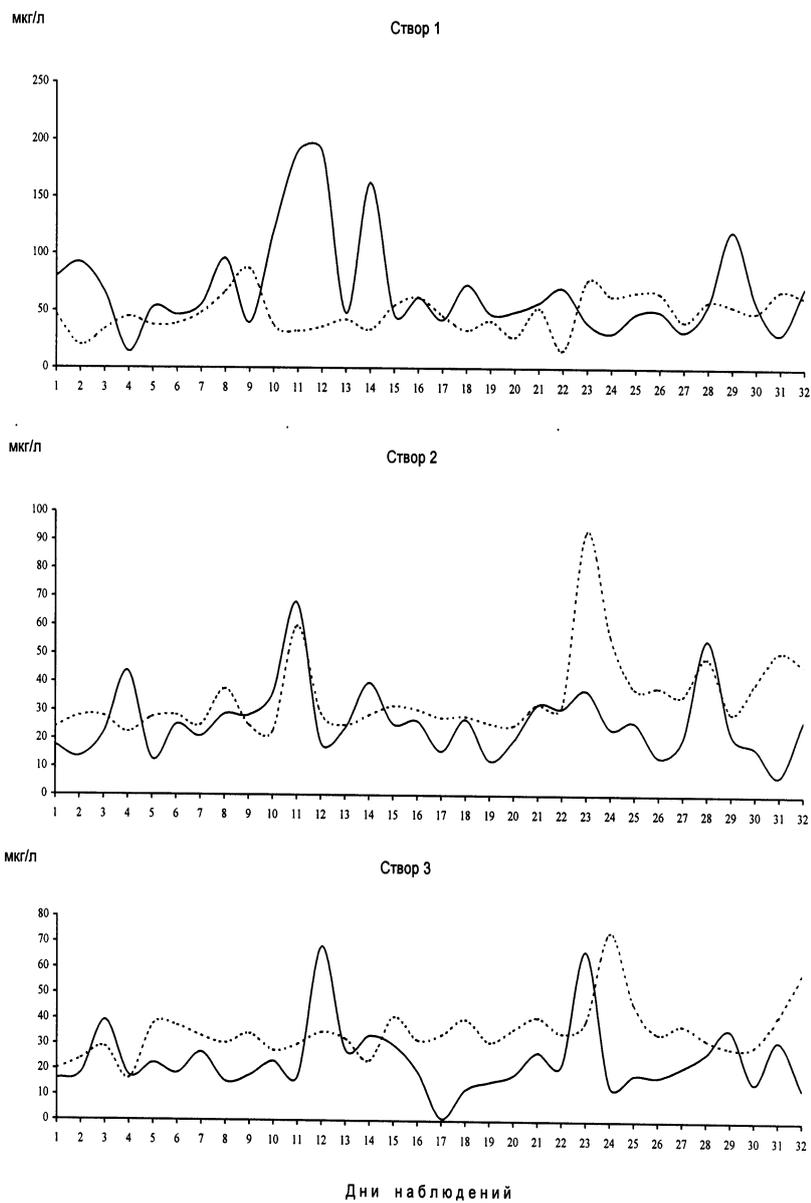


Рис. 10. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм цинка в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

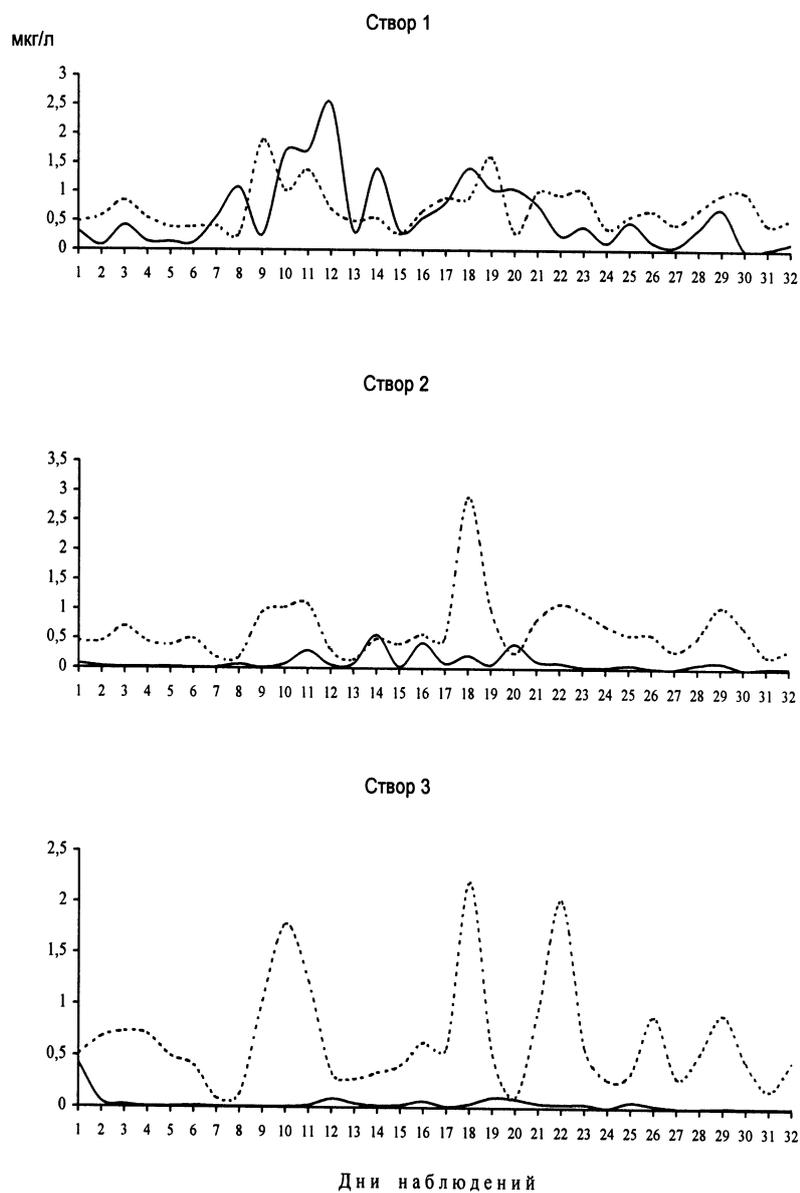


Рис. 11. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм ртути в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

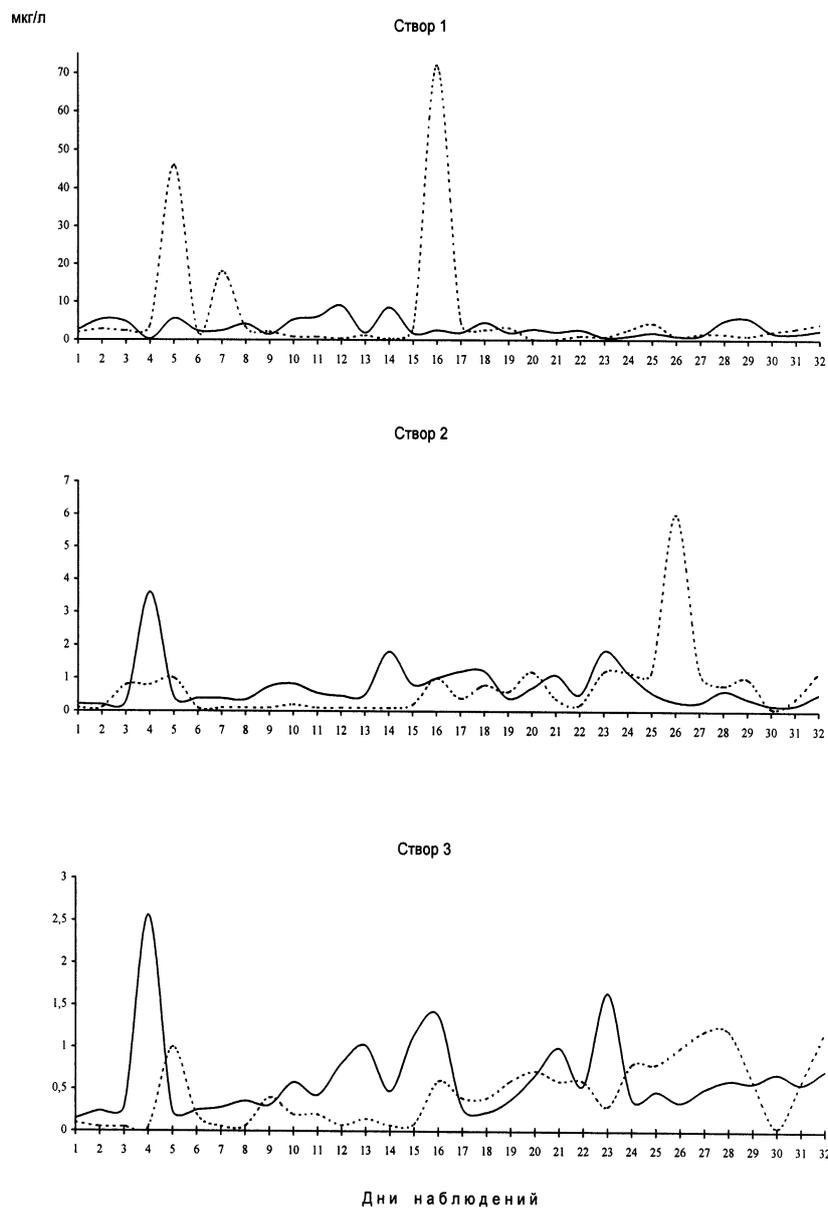


Рис. 12. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм кадмия в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

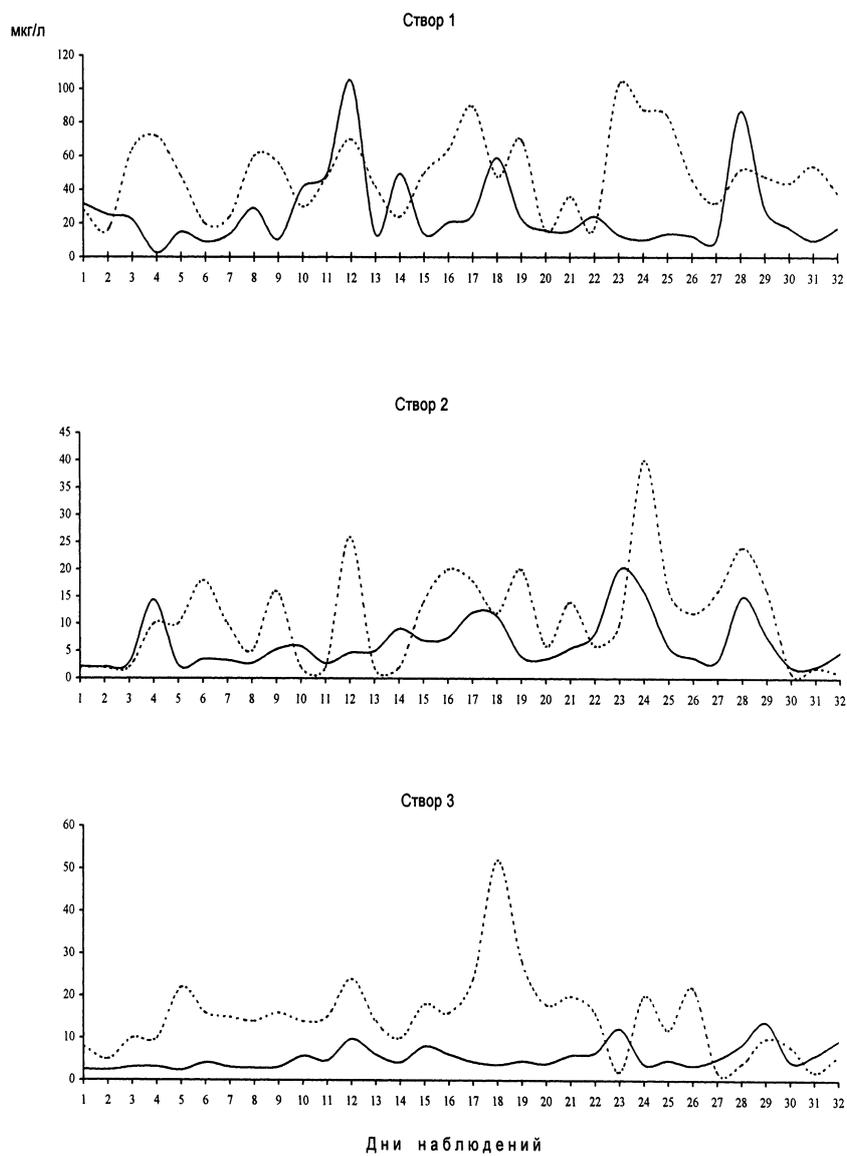


Рис. 13. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм никеля в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

Корреляционный анализ не выявил достоверной временной связи в распределении взвешенных и растворенных форм практически всех изученных химических элементов, т. е. их поставка осуществляется двумя независимыми способами - в составе техногенной взвеси и в растворе вод. Вместе с тем, устанавливается различие между поведением ассоциации растворенных форм и ассоциации взвешенных форм металлов. Так, для растворенных форм характерен закономерно варьирующийся во времени режим их распределения их (табл. 24). Лишь для Zn и Ni в динамическом ряду наблюдений прослеживается выраженная положительная связь. Для взвешенных форм типично более согласованное во времени появление максимальных содержаний, что подтверждается результатами корреляционного анализа (табл. 25) и хорошо прослеживается на графиках временного распределения их концентраций (см. рис. 7-13, створ 1).

Таким образом, поставка тяжелых металлов с канализационным стоком промышленного города осуществляется в темпах, содержаниях и формах миграции, отличных от типичных для фоновых участков речной сети. Верхний участок зоны смешения характеризуется существованием двух самостоятельных динамических миграционных потоков - потока согласованно мигрирующих взвешенных форм металлов и потока растворенных форм металлов, отличающихся асинхронным распределением их концентраций во временном ряду наблюдения. Для многих металлов ведущую роль играют взвешенные формы, что связано как с возрастанием в условиях загрязнения мутности воды, так и, чаще всего, с высокими концентрациями тяжелых металлов в техногенном осадочном материале (во взвеси). Техногенные аномалии взвешенных форм металлов более устойчивы во времени и в значительной мере определяют общий высокий уровень загрязнения реки, а поступающая техногенная взвесь играет важную роль в формировании в реках современных русловых отложений.

### ***Распределение тяжелых металлов в пределах нижнего участка зоны смешения***

Поведение элементов в пределах нижнего участка зоны смешения в первую очередь зависит от гидродинамических факторов, которые определяют кратность разбавления поступающих сточных вод речными водами. Перемешивание загрязняющих веществ в речном потоке в случае длительного поступления сточных вод при установившемся процессе оценивается соответствующими уравнениями баланса, позволяющими рассчитать уровень загрязнения (концентрации поллютантов) на различных расстояниях от места сброса стоков [21]. При этом в случае физического (механического) смешения сточных и речных вод должно наблюдаться

Таблица 24. Корреляционная матрица содержаний металлов, мутности и расхода воды (створ 1 динамических наблюдений)

	<b>M</b>	<b>Cr<sub>в</sub></b>	<b>Cr<sub>р</sub></b>	<b>Ni<sub>в</sub></b>	<b>Ni<sub>р</sub></b>	<b>Cu<sub>в</sub></b>	<b>Cu<sub>р</sub></b>	<b>Zn<sub>в</sub></b>	<b>Zn<sub>р</sub></b>	<b>Cd<sub>в</sub></b>	<b>Cd<sub>р</sub></b>	<b>Hg<sub>в</sub></b>	<b>Hg<sub>р</sub></b>	<b>Pb<sub>в</sub></b>
Pb <sub>р</sub>	-0,09	0,18	0,04	-0,09	-0,08	-0,13	-0,09	-0,02	-0,15	0,20	0,12	-0,17	-0,04	-0,08
Pb <sub>в</sub>	<b>0,92</b>	<b>0,75</b>	0,31	<b>0,72</b>	-0,28	0,14	<b>0,60</b>	<b>0,48</b>	-0,20	<b>0,52</b>	-0,17	0,33	0,07	
Hg <sub>р</sub>	0,14	0,01	0,26	0,13	0,21	0,14	-0,12	0,17	0,11	0,02	-0,15	0,25		
Hg <sub>в</sub>	<b>0,34</b>	<b>0,45</b>	0,11	<b>0,72</b>	0,05	<b>0,50</b>	-0,25	<b>0,76</b>	-0,30	<b>0,68</b>	-0,12			
Cd <sub>р</sub>	-0,16	0,04	0,01	-0,13	0,09	-0,11	0,06	-0,12	0,09	0,02				
Cd <sub>в</sub>	<b>0,49</b>	<b>0,83</b>	0,03	<b>0,77</b>	-0,24	<b>0,42</b>	-0,07	<b>0,86</b>	<b>-0,46</b>					
Zn <sub>р</sub>	-0,09	-0,21	<b>0,38</b>	-0,27	<b>0,54</b>	-0,17	0,29	<b>-0,37</b>						
Zn <sub>в</sub>	<b>0,38</b>	<b>0,67</b>	-0,07	<b>0,70</b>	-0,20	<b>0,56</b>	-0,23							
Cu <sub>р</sub>	<b>0,64</b>	<b>0,34</b>	<b>0,46</b>	0,25	0,16	-0,23								
Cu <sub>в</sub>	0,15	<b>0,38</b>	-0,01	<b>0,37</b>	0,13									
Ni <sub>р</sub>	-0,05	-0,07	<b>0,44</b>	0,00										
Ni <sub>в</sub>	<b>0,75</b>	<b>0,81</b>	0,32											
Cr <sub>р</sub>	<b>0,42</b>	0,27												
Cr <sub>в</sub>	<b>0,75</b>													

Примечание: М – мутность воды; символы «в» и «р» – соответственно взвешенная и растворенная форма; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,34$

Таблица 25. Корреляционная матрица содержаний металлов в речной взвеси, их взвешенных форм и мутности воды (створе 1)

	<b>M</b>	<b>Cr<sub>в</sub></b>	<b>Cr<sub>г</sub></b>	<b>Ni<sub>в</sub></b>	<b>Ni<sub>г</sub></b>	<b>Cu<sub>в</sub></b>	<b>Cu<sub>г</sub></b>	<b>Zn<sub>в</sub></b>	<b>Zn<sub>г</sub></b>	<b>Cd<sub>в</sub></b>	<b>Cd<sub>г</sub></b>	<b>Hg<sub>в</sub></b>	<b>Hg<sub>г</sub></b>	<b>Pb<sub>в</sub></b>
Pb <sub>г</sub>	0,15	0,10	<b>0,38</b>	0,02	<b>0,52</b>	<b>-0,35</b>	-0,28	-0,02	<b>0,71</b>	-0,03	0,24	-0,22	-0,09	0,30
Pb <sub>в</sub>	<b>0,92</b>	<b>0,75</b>	-0,22	<b>0,72</b>	-0,11	0,14	-0,27	<b>0,48</b>	-0,19	<b>0,52</b>	-0,15	0,33	-0,05	
Hg <sub>г</sub>	-0,06	0,01	-0,06	0,27	<b>0,37</b>	0,19	0,03	0,32	0,16	0,25	0,06	<b>0,74</b>		
Hg <sub>в</sub>	<b>0,34</b>	<b>0,45</b>	-0,22	<b>0,72</b>	0,21	<b>0,50</b>	-0,01	<b>0,76</b>	-0,04	<b>0,68</b>	0,00			
Cd <sub>г</sub>	-0,22	0,30	<b>0,88</b>	-0,02	<b>0,42</b>	-0,07	0,15	0,23	<b>0,59</b>	<b>0,48</b>				
Cd <sub>в</sub>	<b>0,49</b>	<b>0,83</b>	0,19	<b>0,77</b>	0,22	<b>0,42</b>	0,02	<b>0,86</b>	0,12					
Zn <sub>г</sub>	-0,31	-0,04	<b>0,62</b>	-0,13	<b>0,71</b>	-0,16	-0,03	0,19						
Zn <sub>в</sub>	<b>0,38</b>	<b>0,67</b>	0,00	<b>0,70</b>	0,22	<b>0,56</b>	0,04							
Cu <sub>г</sub>	-0,22	0,06	<b>0,37</b>	-0,13	-0,04	<b>0,69</b>								
Cu <sub>в</sub>	0,15	<b>0,38</b>	-0,12	<b>0,37</b>	-0,08									
Ni <sub>г</sub>	-0,14	0,11	<b>0,50</b>	0,20										
Ni <sub>в</sub>	<b>0,75</b>	<b>0,81</b>	-0,17											
Cr <sub>г</sub>	-0,29	0,24												
Cr <sub>в</sub>	<b>0,75</b>													

Примечание: М – мутность воды; символ «в» - взвешенная форма; символ «г» – концентрация металла во взвеси; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,34$

совпадение фактических значений концентраций поллютантов с рассчитанными на основе уравнений баланса. При участии загрязняющего вещества в химических и биохимических реакциях наблюдается, как правило, отклонение от закона простого смешения (простого разбавления). Так, если фактические значения концентраций поллютантов ниже расчетных, то это свидетельствует о выведении их из водного потока. Превышение фактических концентраций над расчетными содержаниями указывает на дополнительный привнос загрязняющих веществ при смешении сточных и речных вод.

Натурные исследования и расчетные данные показывают, что в пределах нижнего участка зоны смешения для растворенных форм химических элементов ведущее значение имеет физическое разбавление сточных вод речными водами. Об этом свидетельствует неплохая (с учетом ошибки отбора, подготовки и анализа проб, а также происходящих в этой зоне процессов) сходимость расчетных и фактических концентраций изученных ингредиентов (табл. 26).

Таблица 26. Сопоставление фактических и расчетных концентраций взвешенных (В) и растворенных (Р) форм некоторых компонентов в воде зоны смешения

Компонент	Форма	Фактические данные			Расчетные концентрации для створа полного смешения
		Пахра выше устья руч. Черного*	Устье Черного**	Створ полного смешения***	
Никель	В	1,25	23,73	5,50	8,70
	Р	10,80	22,40	15,20	14,70
Медь	В	4,29	61,24	20,80	23,20
	Р	8,80	38,60	15,40	18,70
Цинк	В	19,18	75,46	30,80	37,80
	Р	16,60	29,40	21,80	20,90
Хром	В	3,87	32,57	9,47	13,44
Кадмий	В	0,11	2,61	0,78	0,94
Свинец	В	2,68	52,21	13,55	19,19
Аммонийный азот	Р	1,44	17,2	10,50	6,69
Нитраты	Р	0,46	5,12	2,70	2,11
Нитриты	Р	1,64	5,4	2,16	2,80
Минерализация	Р	447	725	515	539
Мутность	-	9,57	23,32	12,6	14,12

Примечание. Металлы - мкг/л, остальные - мг/л; здесь и в табл. 27:\* створ 1 гидрохимических прослеживаний, \*\* створ 1 динамических наблюдений, \*\*\* створ 2 динамических наблюдений.

Таким образом, поведение растворенных форм элементов и их соединений в данном случае определяется преимущественно процессами гидродинамического перемешивания, а их уровни содержания в водах зависят от степени разбавления сточных вод речными водами. Существующие различия между реальными и расчетными концентрациями от-

дельных ингредиентов могут быть объяснены происходящими в данной зоне потока процессами. В частности, некоторое увеличение значений рН воды, характерное для участка полного смешения, может способствовать образованию гидролизных форм металлов, которые могут формировать либо самостоятельную твердую фазу, либо изменять характер сорбции химических элементов на взвеси. В свою очередь, уменьшение минерализации воды и концентраций в ней макрокомпонентов должно увеличивать активность ионов металлов в растворе вод и таким образом содействовать образованию их комплексов с главными ионами, которые, в свою очередь, способны сорбироваться минеральной и органической взвесью. Соединения азота отличаются наибольшим различием реальных и расчетных концентраций, что, несомненно, связано с их трансформацией и участием в биогеохимических процессах.

Для взвешенных форм химических элементов, кроме разбавления, существенны процессы ускоренной седиментации, особенно в составе частиц грубой взвеси, обладающей более высокой гидравлической крупностью. В значительной степени это является следствием подпруживания потока сточных вод и, соответственно, уменьшения скорости течения. Физико-химические процессы преобразования взвеси в пределах рассматриваемого участка, судя по всему, имеют подчиненное значение, что, в частности, подтверждается характером распределения абсолютных концентраций металлов во взвеси, которые оказались относительно близки расчетным значениям, по крайней мере, для Cu, Ni, Pb, Cd (табл. 27).

Таблица 27. Сопоставление фактических и расчетных концентраций металлов во взвеси зоны смешения сточных и речных вод, мг/кг

Металл	Фактические данные			Расчетные концентрации для створа полного смешения **
	Пахра выше устья Черного	Устье Черного *	Створ полного смешения **	
Хром	420	1430	580	760
Никель	130	1030	460	430
Медь	470	2720	1130	1220
Цинк	2080	3240	1660	2470
Кадмий	12	106	42	43
Свинец	260	2230	1020	920

Цинк и хром, судя по всему, выводятся в составе грубой взвеси. Тем не менее, очевидно, процессы коагуляции тонкой взвеси и последующее осаждение образующихся агрегатов все же играют определенную роль в поведении металлов в пределах данного участка потока. Расчеты показывают, что здесь может осаждаться до 30% связанных с взвесью аномальных количеств Cr, Ni, Pb, до 10-20% Zn и Cu. Несмотря на то, что распределение металлов в динамическом ряду наблюдений остается достаточно неоднородным, техногенные аномалии в общем случае

по прежнему достаточно стабильны (табл. 28-30, рис. 7-13, створ 2). Варьирующийся характер распределения изученных форм металлов во многом связан с появлением их единичных экстремально высоких концентраций. Это и обуславливает тот факт, что амплитуда колебаний содержания большинства металлов все еще велика и не уступает таковой в

Таблица 28. Химический состав вод в пределах нижнего участка зоны смешения (створ 2 динамических наблюдений)

Компонент	Среднее	V%	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>
pH	7,79	10	29	-
	мг/л			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4,58	46	181	5,2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,92	37	163	11,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,39	42	147	2,5
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,271	26	140	21,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38,31	15	61	1,8
Cl <sup>-</sup>	47,28	26	140	5,8
K <sup>+</sup>	10,88	16	64	3,3
Окисляемость	8,41	30	109	-
Мутность	27,97	62	262	1,2
	мкг/л			
F	443,9	21	68	2,2
Ti	33,13	123	434	5,1
V	3,87	110	483	2,8
Mn	29,13	72	275	1,1
Fe	252	53	178	-
As	1,49	64	295	1,2
Se	0,238	17	71	1,9
Ag	0,226	152	862	-
Ba	63,88	41	143	0,8

Таблица 29. Металлы в твердом взвешенном веществе (створ 2 динамических наблюдений)

Металл	Среднее, мг/кг	V%	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>
Cr	497,5 ± 134,9	78	342	1,6
Ni	302,2 ± 83,5	80	284	2,6
Cu	773,03 ± 272,62	102	465	4,3
Zn	1173,5 ± 247,4	61	269	1,9
Cd	34,31 ± 11,82	99,4	539	4,6
Hg	3,36 ± 1,32	114	470	49,4
Pb	630,7 ± 265,5	122	672	2,4

пределах предыдущего участка зоны смешения. Важным следствием процессов гидродинамического перемешивания (разбавления) является то, что между двумя потоками элементов - взвешенным и растворенным - устанавливается неплохо выраженная динамическая (временная) связь, которая особенно хорошо проявляется для Cu, Zn и Cr. Несколько увеличивается временная согласованность в распределении ассоциаций металлов в растворе и особенно во взвешенных формах (табл. 31, 32). Исключение составляет Hg, поступающая и мигрирующая как бы самостоятельным потоком. Не исключено, что ее поставка в значительной мере осуществляется не с канализационным стоком г. Подольска, а со сточными водами и поверхностным стоком, сбрасываемых некоторыми заводами непосредственно в руч. Черный. В частности, по степени накопления Hg не является ведущим элементом геохимической ассоциации, установленной для осадков сточных вод Подольска, но очень интенсивно концентрируется в техногенных илах р. Пахры (см. табл. 19).

Таблица 30. Металлы в воде в пределах нижнего участка зоны смешения (створ 2 динамических наблюдений)

Ме- талл	Фор- ма	Среднее, мкг/л	V %	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>	B+P, мкг/л	V, %	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>	Доля B от B+P, % **
Cr	B	10,33 ± 2,11	59	290	1,5	16,17 ± 3,30	59	271	1,9	62
	P	5,84 ± 1,97	97	334	4,7					
Ni	B	6,47 ± 1,61	72	278	2,9	17,63 ± 4,14	68	299	3,7	37
	P	11,16 ± 3,14	81	349	4,5					
Cu	B	15,92 ± 4,65	84	370	3,5	29,88 ± 7,53	73	374	2,5	53
	P	13,96 ± 3,73	77	210	1,8					
Zn	B	26,17 ± 4,34	48	232	2	61,01 ± 7,62	36	150	1,5	44
	P	34,93 ± 4,98	41	202	1,2					
Cd	B	0,75 ± 0,23	90	453	5	1,47 ± 0,43	85	409	5,2	51
	P	0,72 ± 0,37	147	819	5,4					
Hg	B	0,102 ± 0,048	135	555	53,7	0,757 ± 0,187	71	385	14,8	14
	P	0,655 ± 0,174	77	420	13,3					
Pb	B	13,5 ± 4,58	98	502	3	19,83 ± 5,47	80	352	3	68
	P	6,33 ± 3,17	144	660	2,9					

Таблица 31. Корреляционная матрица содержаний металлов, мутности и расхода воды (створ 2 динамических наблюдений)

	Н	М	Cr <sub>в</sub>	Cr <sub>р</sub>	Ni <sub>в</sub>	Ni <sub>р</sub>	Cu <sub>в</sub>	Cu <sub>р</sub>	Zn <sub>в</sub>	Zn <sub>р</sub>	Cd <sub>в</sub>	Cd <sub>р</sub>	Hg <sub>в</sub>	Hg <sub>р</sub>	Pb <sub>в</sub>
Pb <sub>р</sub>	0,14	-0,26	0,02	0,03	-0,16	0,14	0,01	0,02	-0,00	-0,15	-0,01	-0,01	-0,26	-0,01	-0,03
Pb <sub>в</sub>	-0,08	<b>0,43</b>	<b>0,34</b>	<b>0,43</b>	<b>0,61</b>	0,26	<b>0,81</b>	<b>0,73</b>	<b>0,63</b>	0,29	0,33	-0,01	0,20	0,06	
Hg <sub>р</sub>	-0,27	0,08	0,15	-0,07	0,32	0,08	0,15	-0,03	0,22	0,06	0,16	0,02	0,15		
Hg <sub>в</sub>	-0,17	0,22	0,16	-0,10	0,07	-0,12	0,00	-0,17	0,33	-0,09	0,23	-0,08			
Cd <sub>р</sub>	-0,17	-0,21	-0,02	-0,09	0,07	0,16	-0,01	0,23	-0,18	0,17	-0,02				
Cd <sub>в</sub>	0,19	-0,07	<b>0,76</b>	<b>0,39</b>	<b>0,71</b>	0,13	<b>0,66</b>	-0,03	<b>0,43</b>	0,09					
Zn <sub>р</sub>	-0,12	0,20	0,02	0,13	<b>0,46</b>	0,09	<b>0,36</b>	<b>0,46</b>	<b>0,34</b>						
Zn <sub>в</sub>	-0,07	<b>0,38</b>	<b>0,46</b>	0,32	<b>0,41</b>	-0,04	<b>0,66</b>	0,33							
Cu <sub>р</sub>	-0,06	<b>0,45</b>	0,03	<b>0,42</b>	<b>0,47</b>	<b>0,42</b>	<b>0,61</b>								
Cu <sub>в</sub>	0,01	0,31	<b>0,61</b>	<b>0,59</b>	<b>0,81</b>	0,29									
Ni <sub>р</sub>	-0,10	-0,07	0,11	<b>0,40</b>	<b>0,46</b>										
Ni <sub>в</sub>	-0,13	0,16	<b>0,46</b>	<b>0,48</b>											
Cr <sub>р</sub>	-0,04	0,14	0,31												
Cr <sub>в</sub>	0,17	-0,08													
М	0,01														

Примечание: Н – расход воды; М – мутность воды; символы «в» и «р» – соответственно взвешенная и растворенная форма; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,34$

Таблица 32. Корреляционная матрица содержаний металлов в речной взвеси, их взвешенных форм и мутности воды (створ 2)

	М	Cr <sub>в</sub>	Cr <sub>г</sub>	Ni <sub>в</sub>	Ni <sub>г</sub>	Cu <sub>в</sub>	Cu <sub>г</sub>	Zn <sub>в</sub>	Zn <sub>г</sub>	Cd <sub>в</sub>	Cd <sub>г</sub>	Hg <sub>в</sub>	Hg <sub>г</sub>	Pb <sub>в</sub>
Pb <sub>г</sub>	0,27	0,26	<b>0,45</b>	<b>0,48</b>	<b>0,73</b>	<b>0,75</b>	<b>0,89</b>	<b>0,46</b>	<b>0,81</b>	0,14	0,29	-0,15	-0,15	<b>0,86</b>
Pb <sub>в</sub>	<b>0,43</b>	<b>0,34</b>	0,30	<b>0,61</b>	<b>0,61</b>	<b>0,81</b>	<b>0,77</b>	<b>0,63</b>	<b>0,63</b>	0,33	0,27	0,20	0,15	
Hg <sub>г</sub>	-0,01	0,18	0,01	0,16	-0,04	-0,01	-0,10	0,27	-0,01	0,26	0,06	<b>0,89</b>		
Hg <sub>в</sub>	0,22	0,16	-0,11	0,07	-0,15	0,00	-0,15	0,33	-0,09	0,23	-0,02			
Cd <sub>г</sub>	-0,26	<b>0,76</b>	<b>0,77</b>	<b>0,59</b>	<b>0,70</b>	<b>0,63</b>	<b>0,65</b>	0,31	<b>0,55</b>	<b>0,90</b>				
Cd <sub>в</sub>	-0,07	<b>0,76</b>	<b>0,55</b>	<b>0,71</b>	<b>0,55</b>	<b>0,66</b>	<b>0,50</b>	<b>0,43</b>	0,32					
Zn <sub>г</sub>	-0,06	<b>0,42</b>	<b>0,67</b>	<b>0,37</b>	<b>0,72</b>	<b>0,65</b>	<b>0,85</b>	<b>0,55</b>						
Zn <sub>в</sub>	<b>0,38</b>	<b>0,46</b>	0,26	<b>0,41</b>	0,31	<b>0,66</b>	<b>0,52</b>							
Cu <sub>г</sub>	0,12	<b>0,56</b>	<b>0,69</b>	<b>0,64</b>	<b>0,85</b>	<b>0,90</b>								
Cu <sub>в</sub>	0,31	<b>0,61</b>	<b>0,53</b>	<b>0,81</b>	<b>0,77</b>									
Ni <sub>г</sub>	-0,07	<b>0,47</b>	<b>0,65</b>	<b>0,81</b>										
Ni <sub>в</sub>	0,16	<b>0,46</b>	<b>0,37</b>											
Cr <sub>г</sub>	-0,33	<b>0,84</b>												
Cr <sub>в</sub>	-0,08													

Примечание: М – мутность воды; символ «в» - взвешенная форма; символ «г» – концентрация металла во взвеси; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,34$

Процессы, свойственные данному участку, привели к изменению баланса форм миграции металлов. Прежде всего, это выразилось в увеличении относительной доли растворенных форм Hg, Pb, Zn, Cu, Cr. Баланс форм Ni практически не изменился, а для Cd было установлено возрастание доли взвешенных форм, что может быть связано, например, с его фиксацией органической взвесью. Для большинства элементов в течение всего периода исследований наблюдалось довольно стабильное соотношение форм миграции, что также указывает на установление определенного равновесия в водном потоке. Характерно, что значимых изменений в балансе растворенных неорганических и органических форм изученных металлов не отмечено (см. табл. 21). Это подтверждает вывод о преобладающем влиянии на распределение растворенных форм металлов в зоне смешения процессов физического разбавления.

Изменения в структуре баланса форм нахождения металлов во взвеси являются не только следствием гидродинамического перемешивания и разбавления, но и - отчасти - разнообразных процессов, свойственных динамичным условиям этого участка реки (см. табл. 23). Так, если уменьшение доли кристаллических форм меди, кадмия и свинца и силикатных форм никеля явно указывает на гидравлическое осаждение грубой взвеси, то наблюдаемые изменения в балансе других - более подвижных с геохимической точки групп выделяемых форм металлов - свидетельствуют о протекании здесь различных физико-химических процессов, прежде всего, сорбционных (включая сорбцию металлов как минеральной взвесью, так и органическим веществом). Следует подчеркнуть, что техногенная поставка и последующее перераспределение химических элементов в городских реках происходят в чрезвычайно динамичных условиях, характеризующихся неоднородными во времени и изменчивыми в пространстве значениями важнейших физико-химических показателей воды среды. Это, в частности, подтверждается особенностями поведения таких важных с геохимической точки зрения элементов, как алюминий и железо (рис. 14, 15). Аналогичная временная неоднородность распределения наблюдается и для многих других химических элементов (рис. 16).

Таким образом, параметры количественного распределения металлов и особенности их поведения в пределах нижнего участка зоны смешения обуславливаются преимущественно процессами гидродинамического перемешивания и, соответственно, степенью разбавления сточных вод речными водами. Для металлов, присутствующих во взвеси, определенную роль играет осаждение ее наиболее грубых частиц. Химические процессы преобразования растворенных и особенно взвешенных форм большинства изученных металлов в пределах данного участка потока имеют подчиненное значение. Между двумя миграционными потоками поллютантов наблюдается неплохо выраженная корреляционная связь в динамическом ряду наблюдения.

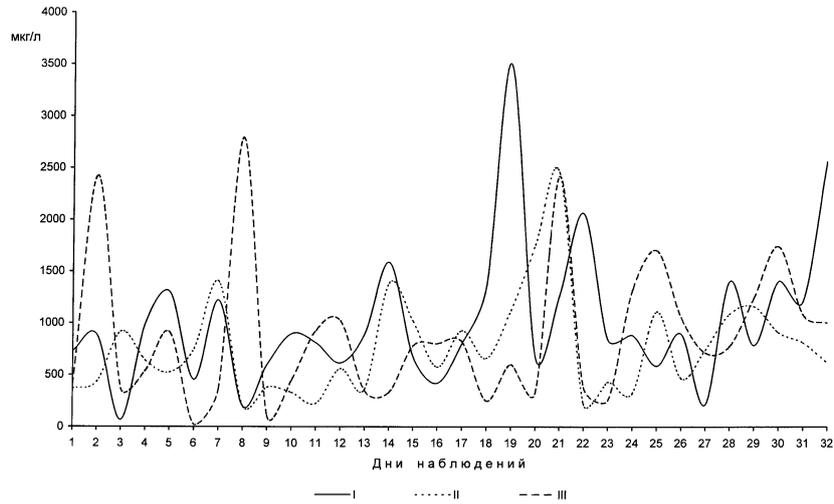


Рис. 14. Распределение алюминия (растворенные формы) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска, мкг/л

Створы динамических наблюдений: I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

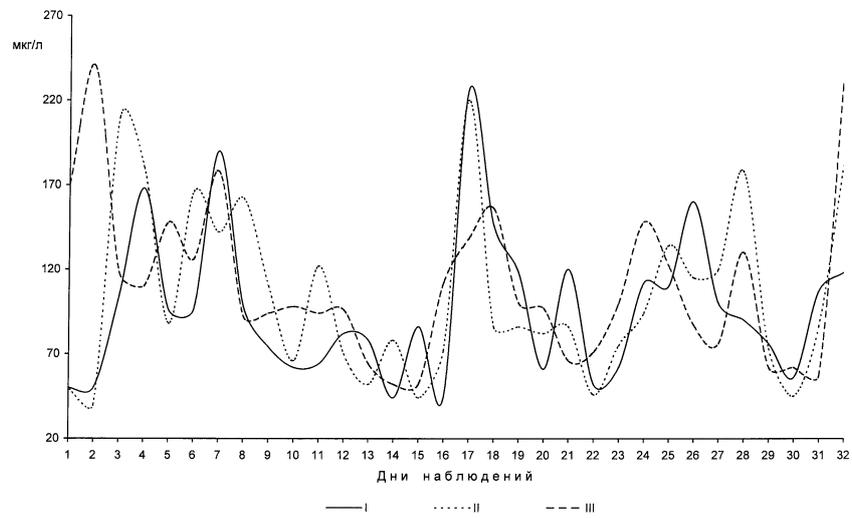


Рис. 15. Распределение железа в растворе поверхностных вод в зоне влияния г. Подольска, мкг/л

Створы динамических наблюдений: I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

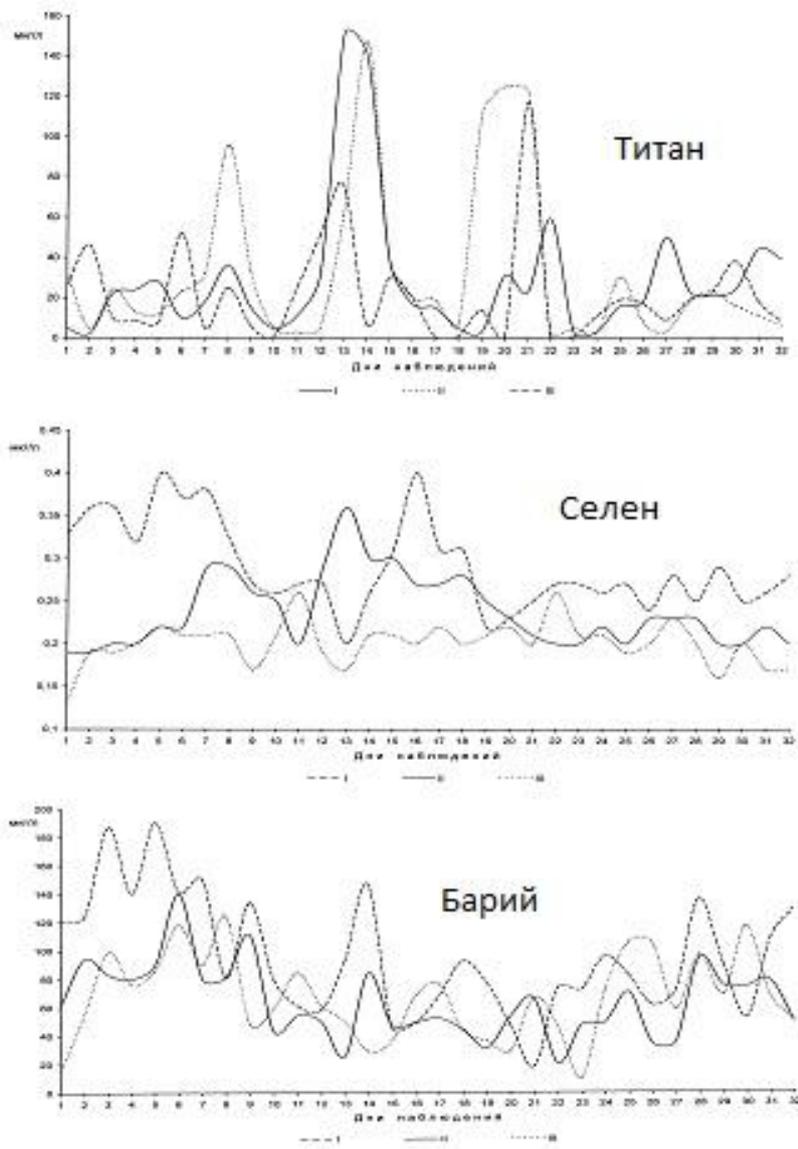


Рис. 16. Химические элементы (растворенные формы) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска, мкг/л  
Створы динамических наблюдений: I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

### ***Особенности поведения тяжелых металлов в зоне распределения***

Поведение загрязняющих веществ в зоне распределения в общем случае обуславливается взаимодействием двух групп процессов: 1) способствующих выведению их из водной массы и поступлению главным образом в донные отложения и биоту; 2) определяющих их выделение из отложений и биоты обратно в водный поток. Определенную роль играет дополнительная поставка поллютантов с притоками. Во многих районах большое значение имеет забор воды из рек для различных целей, например, для орошения сельскохозяйственных угодий, что, с одной стороны, приводит к определенному изъятию поллютантов из водотока, с другой - способствует загрязнению пойменных ландшафтов [35, 48, 60]. Аналогичные явления происходят при разливах рек (главным образом в половодья и паводки). Тем не менее, как правило, преобладают, особенно на начальных этапах техногенного преобразования рек, процессы первой группы, что подтверждается активным формированием в руслах рек техногенных илов, концентрирующих значительные массы различных поллютантов и пространственно отражающих зоны техногенного загрязнения рек [48, 49, 52-57].

При разовом опробовании наиболее стабильно техногенные аномалии выявляются для главных ионов, соединений азота и фосфора, а также для взвешенных форм химических элементов (рис. 17, 18). Наблюдаемые максимальные концентрации многих макрокомпонентов и биогенных элементов обычно приурочены к устьевым зонам притоков, дренирующих техногенные источники загрязнения. Техногенные аномалии растворенных форм металлов менее интенсивны, нежели их взвешенных форм, причем при разовом исследовании часто отмечается лишь эпизодическое появление высоких содержаний тех или иных металлов в растворе речных вод, прежде всего, на участках русла с развитием техногенных илов и(или) в местах дополнительной техногенной поставки. Очень стабильны техногенные геохимические аномалии металлов в твердом взвешенном веществе, что указывает на высокую индикаторную роль речной взвеси и связанных с ней поллютантов. Как правило, дальность миграции химических элементов прямо зависит от уровня их содержания (степени аномальности) в замыкающем створе зоны смешения и в определенной степени от соотношения (баланса) взвешенных и растворенных форм. Интенсивные и протяженные аномалии наблюдаются для типичных аниогенных элементов, особенно активно мигрирующих в растворенной форме, например, для мышьяка (рис. 19). В общем случае протяженность геохимических аномалий достаточно велика и для многих химических элементов и их соединений достигает 25-40 км и более.

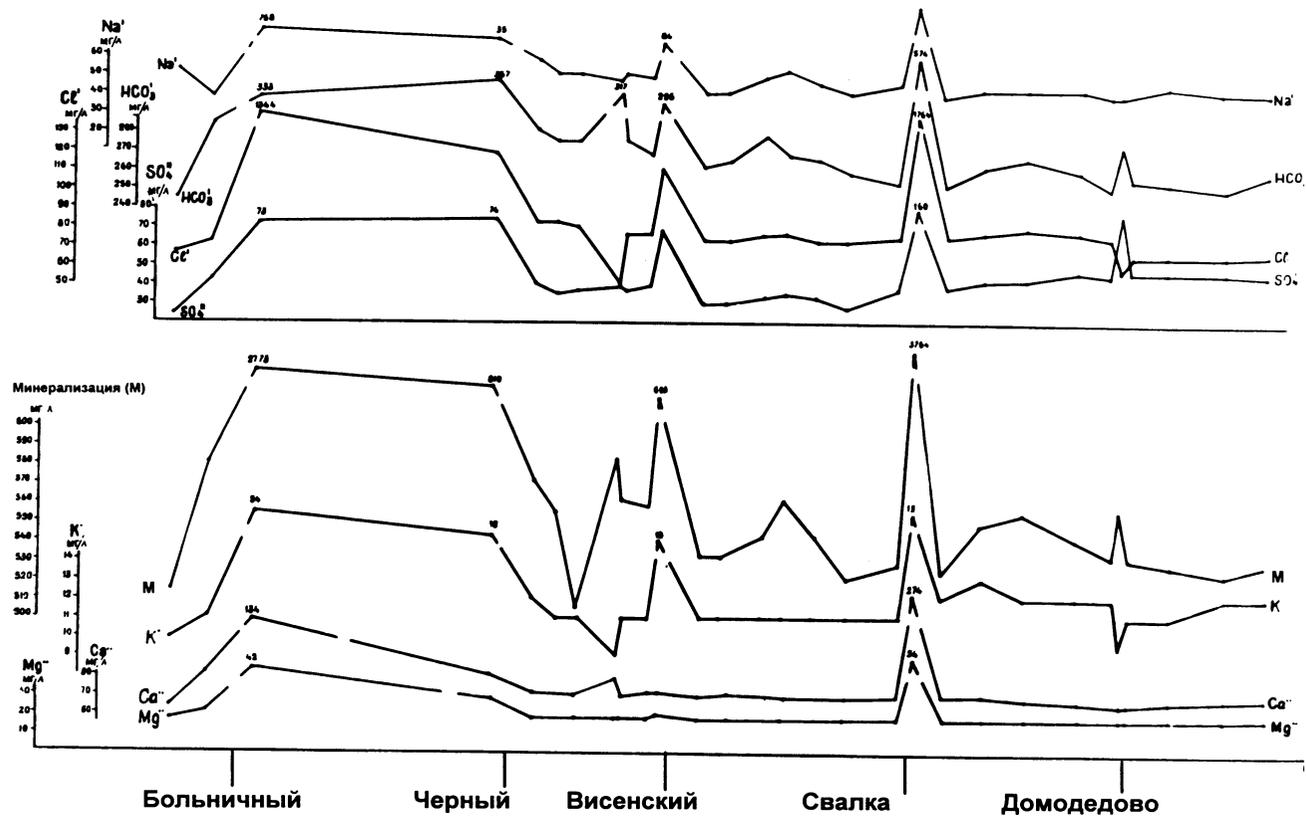


Рис. 17. Распределение минерализации и главных ионов в воде р. Пахры в зоне влияния г. Подольска (разовое прослеживание).

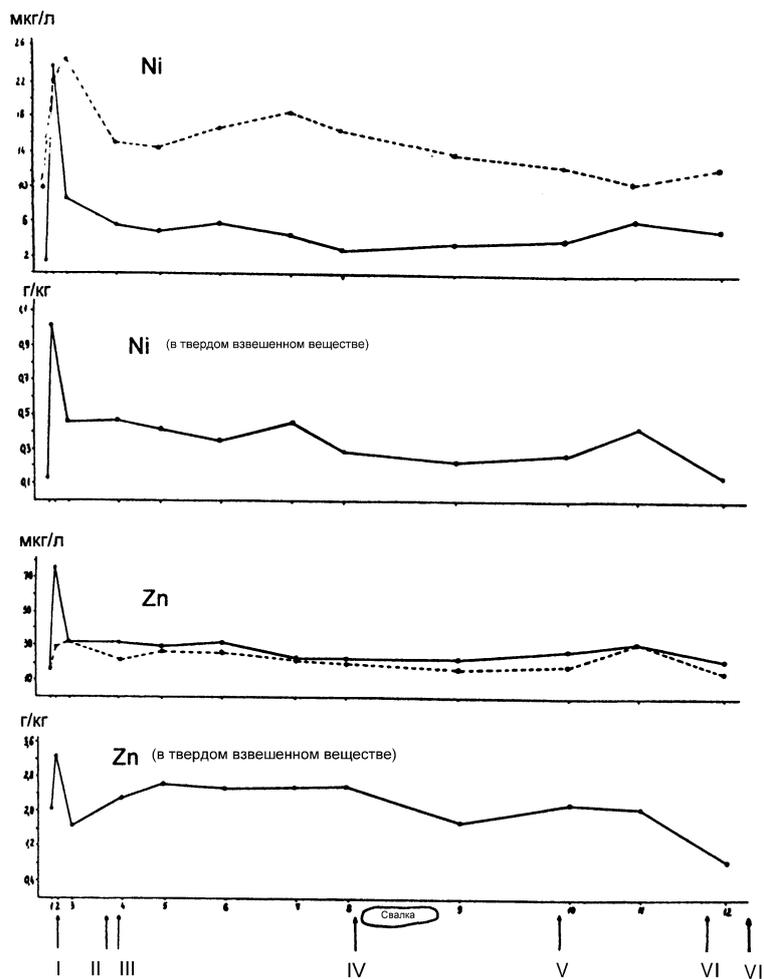


Рис. 18. Распределение никеля и цинка в воде и взвеси р. Пахры в зоне влияния г. Подольска (среднее по 5-ти прослеживаниям)

Пунктир - растворенные формы, сплошная линия - взвешенные формы; г/кг - содержание никеля и цинка в твердом взвешенном веществе; I - руч. Черный, II - руч. Художественный, III - руч. Висенский, IV - р. Канопелька (Щербинская свалка), V - р. Рожая (г. Домодедово), VI - р. Гвоздянка, VII - р. Битца; арабские цифры - створы гидрохимических прослеживаний

Характер короткопериодной изменчивости содержаний химических элементов в водах реки в зоне распределения в значительной мере

определяется режимом их поставки со сточными водами (и зависит, как отмечалось, от уровней содержания в последних), что особенно наглядно проявляется на графиках распределения валовых содержаний металлов на створах динамических наблюдений (рис. 20-26).

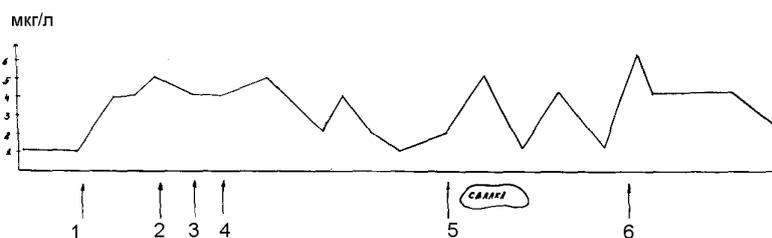


Рис. 19. Распределение мышьяка в воде р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

1 - руч. Черный, 2 - руч. Плещеевский, 3 - руч. Художественный, 4 - Висенский, 5 - р. Канопелька (Щебинская свалка), 6 - р. Рожая (г. Домодедово)

Показательна также достаточно выраженная прямая корреляция временных рядов распределения мутности на створе 1 и 2 ( $r = 0,69$ ), на створе 1 и 3 ( $r = 0,41$ ), на створе 2 и 3 ( $r = 0,42$ ) динамических наблюдений. Определение степени тесноты линейной связи между результативным признаком (в данном случае распределение показателя мутности на створе 3) и двумя факторными признаками (мутность воды на створах 1 и 2) показало высокую корреляцию ( $r_{3/1,2} = 0,581$ ). Это свидетельствует о том, что параметры пространственно-временного распределения взвешенных веществ в речной воде в существенной степени определяются режимом их поступления со сточными водами.

Характеризуя временные ряды наблюдений на всех трех створах динамических наблюдений в целом, можно сказать, что в поведении металлов в речных водах наблюдается некая нерегулярность. В частности, анализ графиков распределения взвешенных и растворенных форм металлов (см. рис. 7-13) показывает, что для многих из них типично асинхронное по времени появление максимальных и минимальных концентраций тех или иных форм миграции. С другой стороны, для распределения валовых содержаний многих элементов в динамическом ряду наблюдения на конкретном створе фиксируется определенного типа систематический эффект, проявляющийся в некоторой цикличности, когда на графиках пики (соответствующие максимальным концентрациям металлов) и впадины (отвечающие минимальным концентрациям) значений появляются через определенный интервал времени, чаще всего равный одному дню (см. рис. 20-26). Такие временные ряды называются

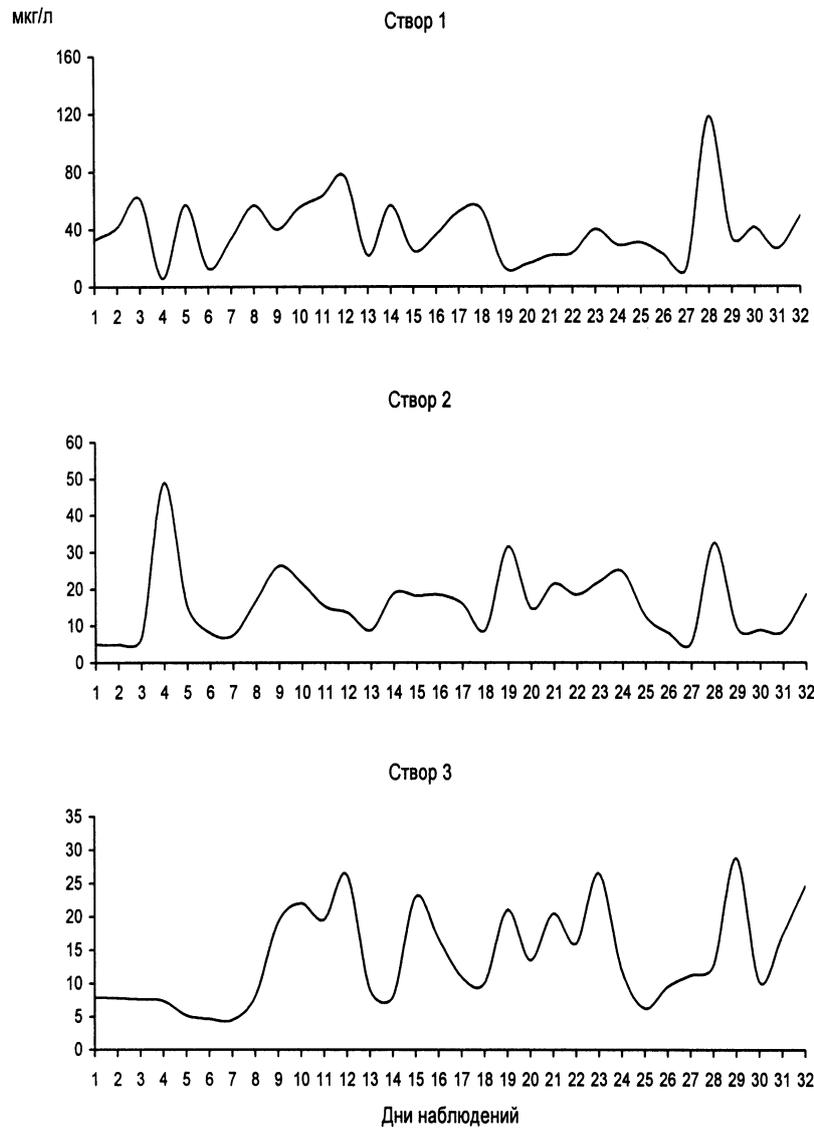


Рис. 20. Распределение хрома (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

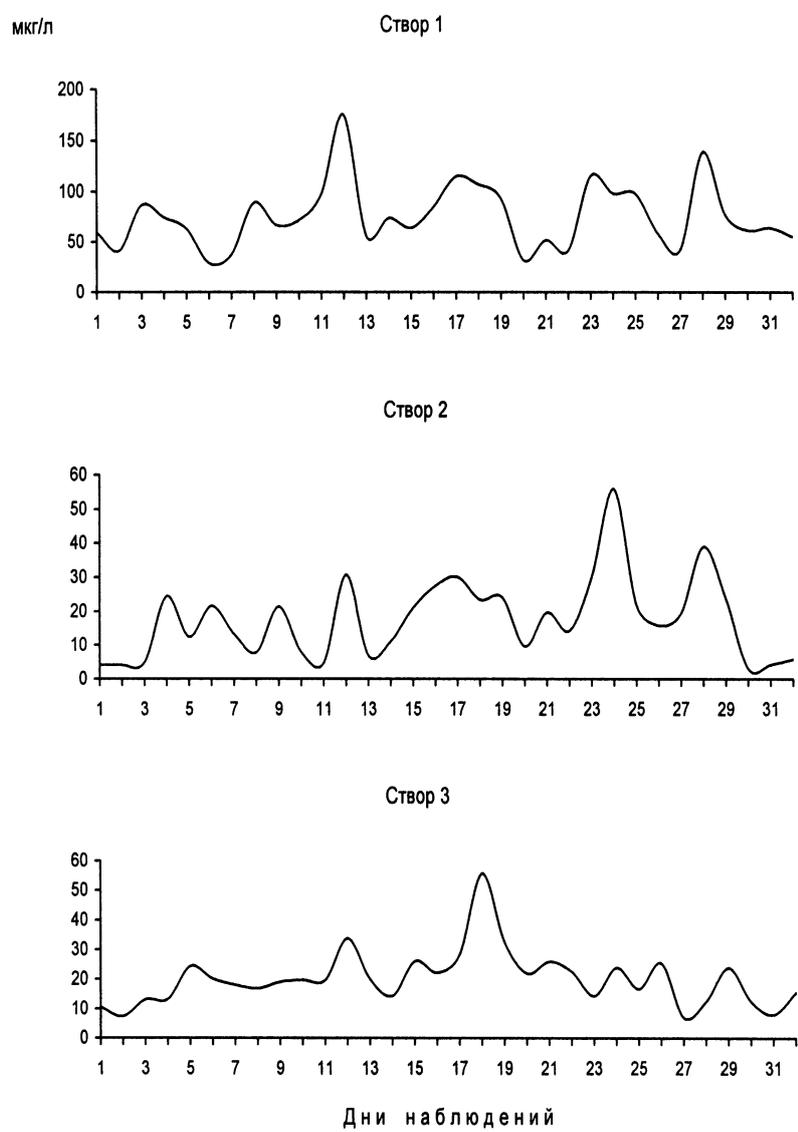


Рис. 21. Распределение никеля (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений),  $\mu\text{г/л}$

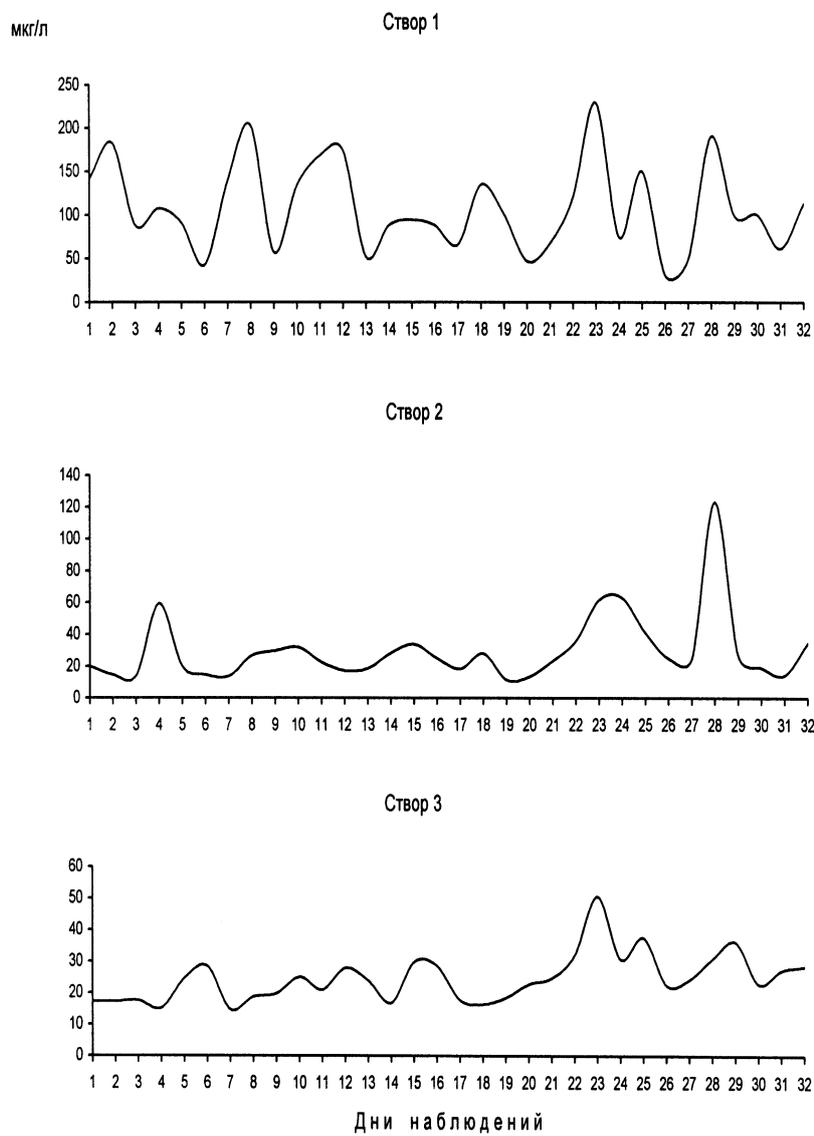


Рис. 22. Распределение меди (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

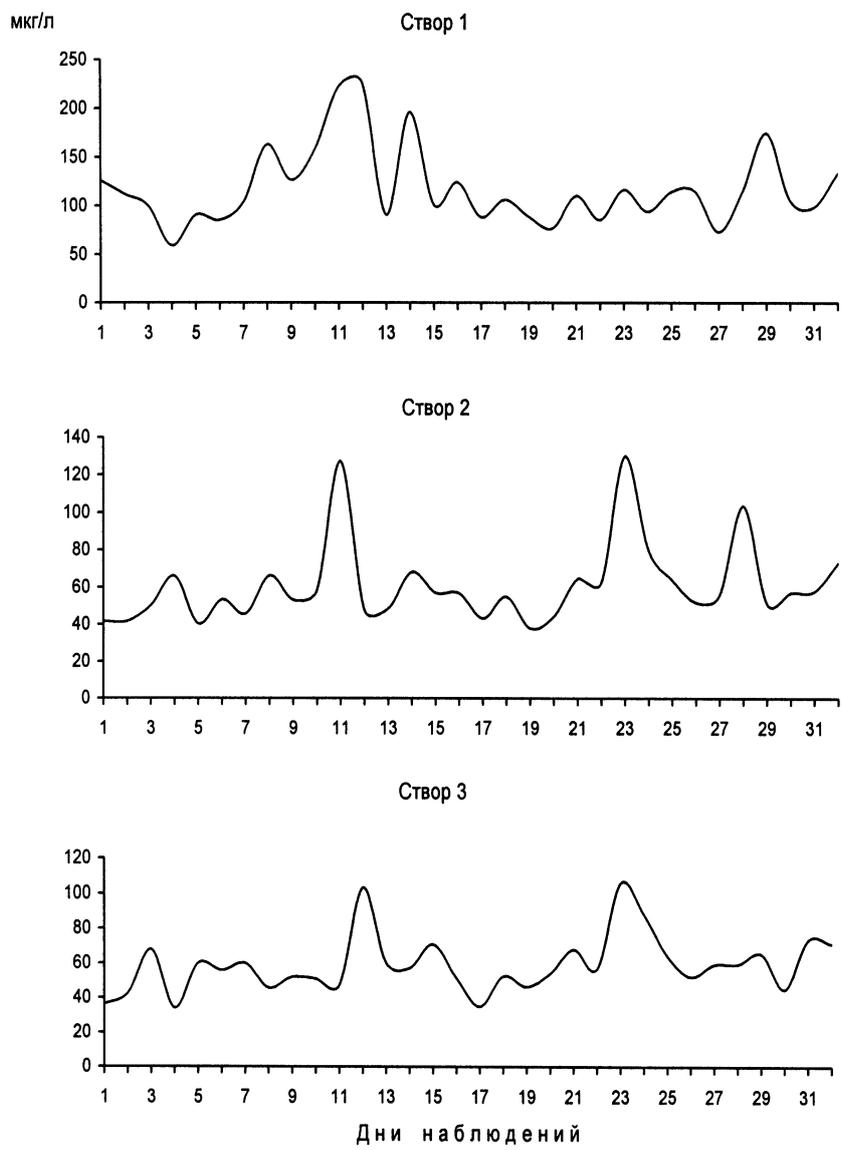


Рис. 23. Распределение цинка (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений),  $\mu\text{г/л}$

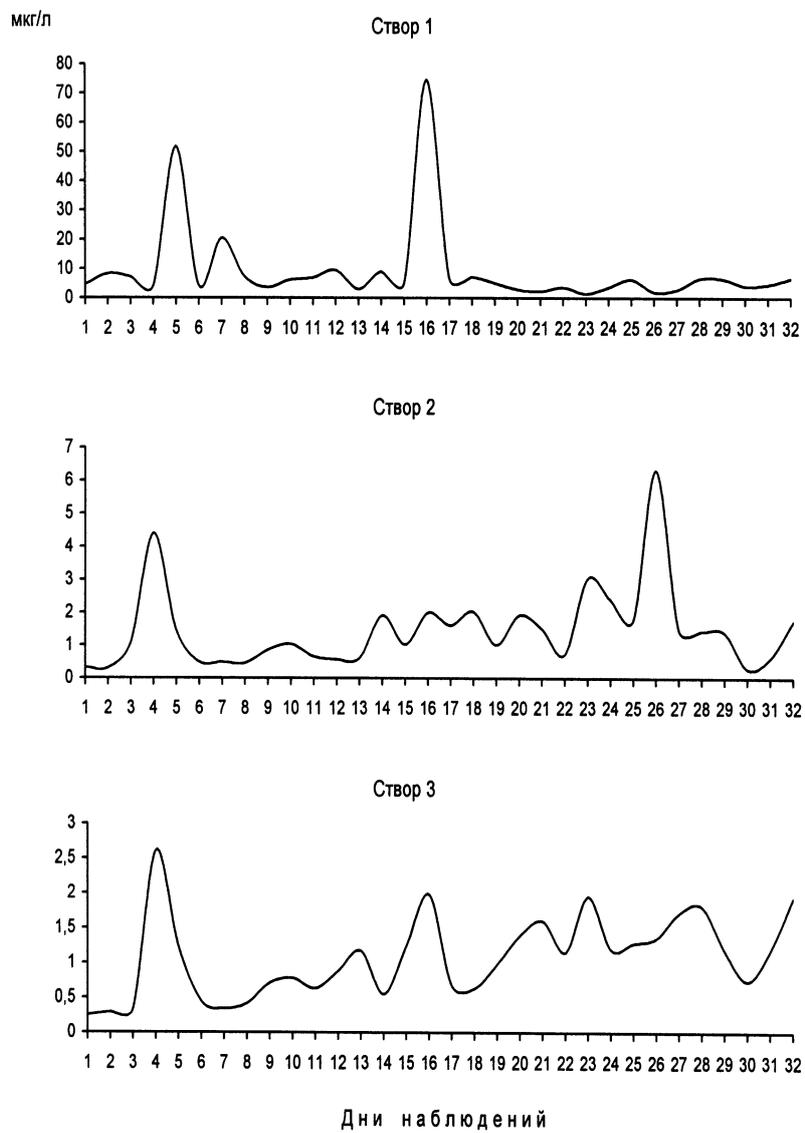


Рис. 24. Распределение кадмия (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

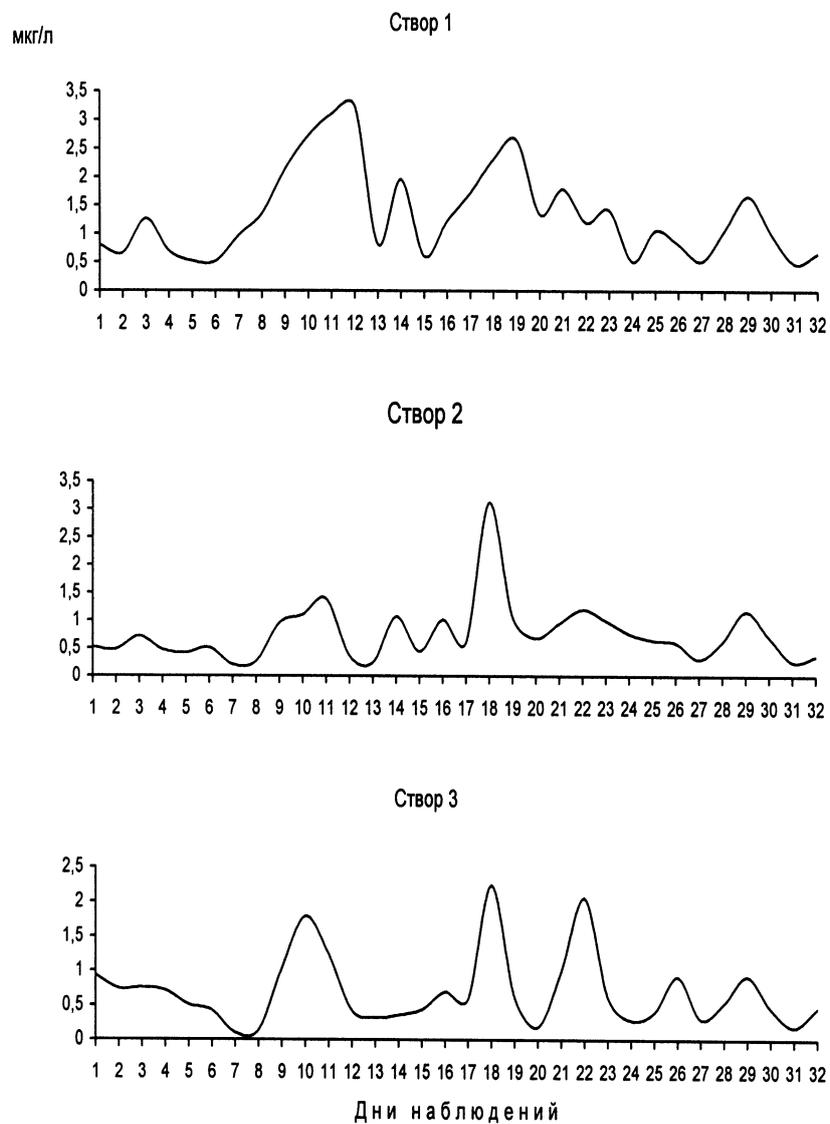


Рис. 25. Распределение ртути (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

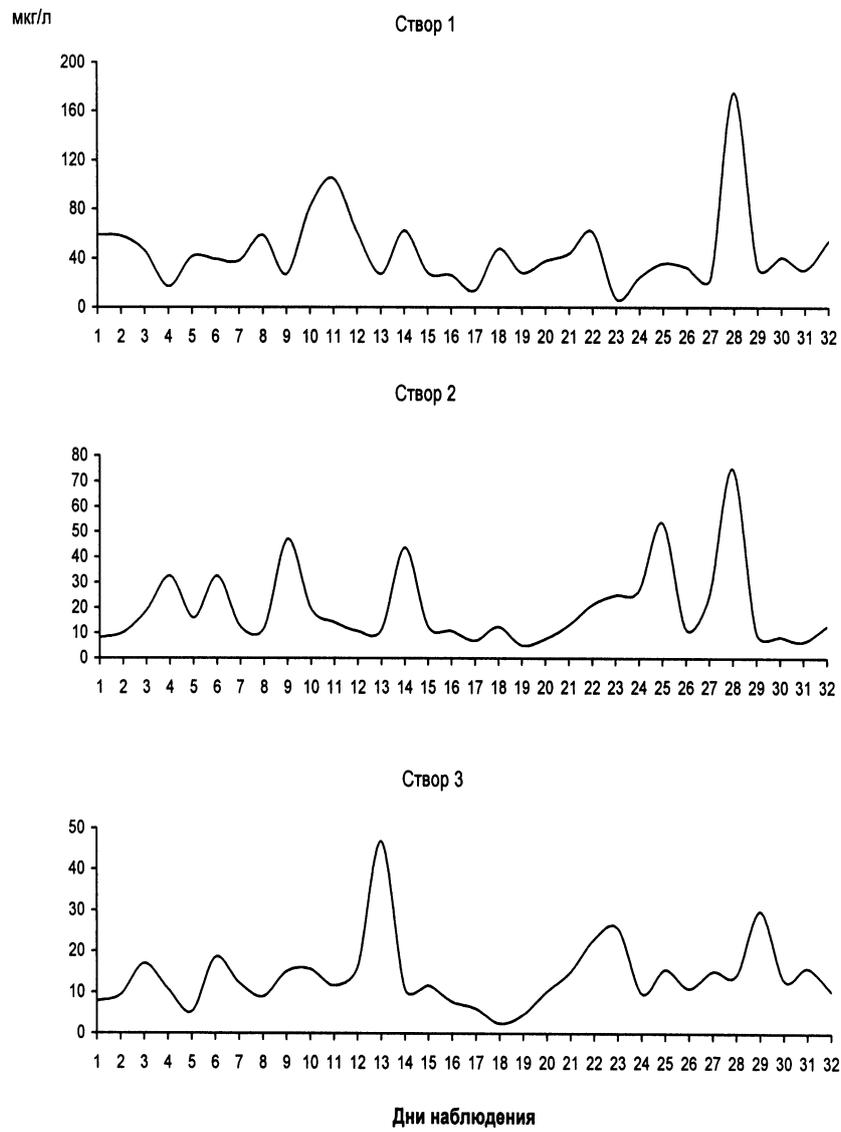


Рис. 26. Распределение свинца (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния г. Подольска (створы динамических наблюдений), мкг/л

циклическими рядами [19]. Подобная, хотя и несколько менее выраженная временная цикличность прослеживается и в распределении концентраций взвешенных и растворенных форм химических элементов. Наличие цикличности в распределении металлов в динамическом ряду наблюдения в существенной степени обуславливается дискретным (циклическим) режимом их поступления со сточными водами по руч. Черному.

Использование предложенного М. Кендэллом [19] метода подсчета поворотных точек (на графиках распределения содержаний) как критерия проверки гипотезы о случайности колебаний при альтернативной гипотезе о наличии систематических колебаний, показало, что в основе своей наблюдаемые на всех створах временные (динамические) ряды распределения валовых и парциальных концентраций металлов являются рядами случайных колебаний, что в существенной степени обусловлено влиянием внешних факторов. В рассматриваемом случае, безусловно, главными факторами являются режим поступления в р. Пахру сточных вод по руч. Черному и их химический состав, вернее, дискретность химического состава поступающих стоков. Таким образом, в отличие от фоновых условий, где основными внешними факторами, определяющими поведение металлов в речных водах, являются гидрометеорологические явления, свойственные данному региону, в зоне загрязнения роль последних уже менее значима. Об этом, в частности, свидетельствует отсутствие какой-либо видимой связи между изменением расхода воды в реке и большинства показателей, характеризующих распределение металлов в динамическом ряду наблюдения. Это, в свою очередь, показывает, что существующая в настоящее время система экологического мониторинга качества поверхностных (речных) вод, основанная на отборе одной (на р. Пахре в зоне влияния г. Подольска один раз в месяц), в сущности случайной пробы (например, выше и ниже источника техногенного загрязнения), не гарантирует того, что установленные в ходе подобного контроля концентрации поллютантов адекватно отражают их реальное распределение. Как известно, динамический ряд случайных колебаний дискретен по своей сути, а это не исключает вероятности того, что при данной системе наблюдения (контроля) качества речных вод будет отобрана проба либо с экстремально высокой концентрацией исследуемого поллютанта, либо, наоборот, с его минимальным содержанием. Ранее нами было показано [25, 36, 46], что организация в каждый гидрологический сезон (гидрологическую фазу), свойственных данному водотоку, динамических наблюдений, продолжительностью не менее 10 дней подряд, с учетом описанной выше структуры водного потока, позволяет получить данные, достаточно реально оценивающие параметры распределения в речных водах химических элементов и их форм миграции.

По сравнению со створом полного смешения в зоне распределения для Cr, Cd, Pb наблюдается увеличение доли взвешенных, а для Ni и Hg - растворенных форм; баланс форм Cu мало изменился. В общем случае распределение элементов в динамическом ряду наблюдения, за редким исключением, достаточно однородное; относительно стабилен и баланс форм миграции металлов. Тем не менее для растворенных форм некоторых химических элементов временная неоднородность распределения проявлена достаточно резко (см. рис. 7-13, табл. 33, 34).

Таблица 33. Химический состав вод в пределах зоны распределения (створ 3 динамических наблюдений)

Компонент	Среднее	V%	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>
pH	7,83	9,3	30	-
		мг/л		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3,48	52	195	4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,97	35	160	12,3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,18	52	191	3,1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,25	24	152	20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38,53	18	75	1,8
Cl <sup>-</sup>	42,03	22	83	5,2
K <sup>+</sup>	10	14	70	3
Окисляемость	8,63	37	147	-
Мутность	26,9	59	273	1,1
		мкг/л		
F	420	23	105	2,1
Ti	21,72	114	534	3,4
V	4,28	77	420	3,1
Mn	36,38	86	423	1,3
Fe	270	47	167	
As	1,36	77	265	3,2
Se	0,201	15	65	1,6
Ag	0,28	190	1067	
Ba	66,91	44	170	0,8

Корреляционный анализ не выявил значимых временных взаимосвязей между двумя основными миграционными потоками металлов, что является следствием различия процессов, контролирующих поведение их взвешенных и растворенных форм в речном потоке. При этом растворенные формы элементов, входящих в изученную ассоциацию, также мигрируют асинхронно (табл. 35), что определяется, судя по всему, более широким набором случайных факторов (гидродинамическая неоднородность водного потока, сорбционные процессы, биогеохимические процессы и т. д., которые по-разному сказываются на распределении конкретных металлов). Ассоциация взвешенных форм металлов, наоборот, в динамическом ряду наблюдения отличается высокой временной согласованностью (табл. 36), что, судя по всему, обусловливается присутствием в составе взвеси значимых количеств техногенного материала (табл. 37).

Таблица 34. Металлы в воде в пределах зоны распределения (створ 3 динамических наблюдений)

Ме- талл	Фор- ма	Среднее, мкг/л	V %	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>	B+P, мкг/л	V, %	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>	Доля B от B+P, % **
Cr	B	10,42 ± 1,90	53	233	1,5	14,01 ± 2,48	51	173	1,7	74
	P	3,59 ± 1,38	111	320	2,9					
Ni	B	5,42 ± 0,98	52	65	2,4	20,2 ± 3,25	46	240	4,3	27
	P	14,78 ± 3,34	212	338	5,9					
Cu	B	12,69 ± 2,37	54	288	2,8	24,64 ± 2,66	31	147	2	52
	P	11,95 ± 1,35	33	130	1,6					
Zn	B	24,01 ± 4,77	57	280	1,8	59,05 ± 5,80	28	122	1,4	41
	P	25,04 ± 3,64	30	164	1,2					
Cd	B	0,631 ± 0,172	79	382	4,2	1,082 ± 0,194	51	216	3,8	58
	P	0,451 ± 0,133	85	255	3,4					
Hg	B	0,042 ± 0,026	178	1000	22,1	0,700 ± 0,180	74	306	13,7	6
	P	0,658 ± 0,179	79	321	13,4					
Pb	B	9,86 ± 2,06	60	258	2,2	13,99 ± 2,90	60	317	2,1	71
	P	4,13 ± 1,89	132	724	1,9					

Таблица 35. Корреляционная матрица содержаний металлов, мутности и расхода воды (створ 3 динамических наблюдений)

	H	M	Cr <sub>в</sub>	Cr <sub>р</sub>	Ni <sub>в</sub>	Ni <sub>р</sub>	Cu <sub>в</sub>	Cu <sub>р</sub>	Zn <sub>в</sub>	Zn <sub>р</sub>	Cd <sub>в</sub>	Cd <sub>р</sub>	Hg <sub>в</sub>	Hg <sub>р</sub>	Pb <sub>в</sub>
Pb <sub>р</sub>	0,09	0,09	-0,33	-0,08	-0,12	-0,14	-0,01	-0,21	0,05	-0,12	0,05	-0,25	-0,06	-0,18	0,07
Pb <sub>в</sub>	-0,11	<b>0,45</b>	<b>0,64</b>	0,12	<b>0,80</b>	<b>-0,36</b>	<b>0,87</b>	-0,08	<b>0,58</b>	0,05	0,28	0,06	-0,15	0,12	
Hg <sub>р</sub>	-0,07	0,05	0,17	0,15	0,03	<b>0,44</b>	-0,02	-0,09	-0,13	-0,14	-0,03	-0,02	-0,06		
Hg <sub>в</sub>	-0,11	0,05	-0,03	-0,08	-0,14	-0,00	-0,14	-0,19	-0,01	-0,27	-0,15	-0,17			
Cd <sub>р</sub>	0,16	-0,2	0,26	-0,15	0,19	-0,04	0,02	<b>0,63</b>	-0,22	<b>0,52</b>	-0,13				
Cd <sub>в</sub>	0,25	0,0	0,20	0,22	<b>0,36</b>	-0,22	<b>0,41</b>	-0,16	0,31	0,22					
Zn <sub>р</sub>	-0,21	-0,30	0,20	0,06	0,18	0,15	0,13	<b>0,63</b>	-0,07						
Zn <sub>в</sub>	-0,01	0,28	<b>0,38</b>	0,29	<b>0,60</b>	-0,24	<b>0,72</b>	-0,27							
Cu <sub>р</sub>	-0,16	-0,07	0,03	-0,07	0,12	0,02	-0,05								
Cu <sub>в</sub>	-0,13	0,25	<b>0,54</b>	0,29	<b>0,78</b>	<b>-0,35</b>									
Ni <sub>р</sub>	<b>-0,44</b>	-0,36	-0,09	0,05	-0,24										
Ni <sub>в</sub>	-0,14	0,33	<b>0,73</b>	<b>0,41</b>											
Cr <sub>р</sub>	-0,31	-0,27	0,13												
Cr <sub>в</sub>	-0,09	<b>0,39</b>													
M	0,24														

Примечание: H – расход воды; M – мутность воды; символы «в» и «р» – соответственно взвешенная и растворенная форма; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,34$

Таблица 36. Корреляционная матрица содержаний металлов в речной взвеси, их взвешенных форм и мутности воды (створ 3)

	M	Cr <sub>в</sub>	Cr <sub>р</sub>	Ni <sub>в</sub>	Ni <sub>р</sub>	Cu <sub>в</sub>	Cu <sub>р</sub>	Zn <sub>в</sub>	Zn <sub>р</sub>	Cd <sub>в</sub>	Cd <sub>р</sub>	Hg <sub>в</sub>	Hg <sub>р</sub>	Pb <sub>в</sub>
Pb <sub>р</sub>	<b>-0,41</b>	0,18	<b>0,41</b>	0,21	<b>0,69</b>	<b>0,43</b>	<b>0,92</b>	0,16	<b>0,68</b>	0,12	<b>0,40</b>	-0,20	-0,11	<b>0,43</b>
Pb <sub>в</sub>	<b>0,45</b>	<b>0,64</b>	0,03	<b>0,80</b>	0,11	<b>0,87</b>	0,31	<b>0,58</b>	0,16	0,28	0,02	-0,15	-0,19	
Hg <sub>р</sub>	-0,11	-0,01	0,06	-0,13	-0,03	-0,07	-0,03	-0,01	0,02	-0,14	-0,11	<b>0,97</b>		
Hg <sub>в</sub>	0,05	-0,03	-0,06	-0,14	-0,17	-0,05	-0,13	-0,01	-0,10	-0,15	-0,17			
Cd <sub>р</sub>	-0,32	0,08	0,33	0,09	<b>0,46</b>	0,12	<b>0,44</b>	0,03	0,35	<b>0,83</b>				
Cd <sub>в</sub>	0,01	0,20	0,14	<b>0,36</b>	0,13	<b>0,41</b>	0,16	0,31	0,13					
Zn <sub>р</sub>	<b>-0,43</b>	0,05	0,23	0,14	<b>0,53</b>	0,32	<b>0,73</b>	<b>0,55</b>						
Zn <sub>в</sub>	0,28	<b>0,38</b>	-0,05	<b>0,60</b>	0,02	0,72	0,20							
Cu <sub>р</sub>	<b>-0,51</b>	0,13	<b>0,42</b>	0,21	<b>0,76</b>	<b>0,48</b>								
Cu <sub>в</sub>	0,25	<b>0,54</b>	0,10	<b>0,78</b>	0,21									
Ni <sub>р</sub>	-0,53	0,21	<b>0,52</b>	0,29										
Ni <sub>в</sub>	0,33	<b>0,73</b>	0,18											
Cr <sub>р</sub>	<b>-0,45</b>	<b>0,48</b>												
Cr <sub>в</sub>	<b>0,39</b>													

Примечание: M – мутность воды; символ «в» - взвешенная форма; символ «р» – концентрация металла во взвеси; доверительная граница коэффициентов корреляции для 5%-ного уровня значимости  $\approx \pm 0,34$

Таблица 37 Металлы в твердом взвешенном веществе (створ 3 динамических наблюдений)

Металл	Среднее, мг/кг	V%	V <sub>R</sub>	K <sub>C</sub>
Cr	451,7 ± 101,8	69	272	1,5
Ni	225,3 ± 36,8	47	239	1,9
Cu	501,70 ± 88,68	51	196	2,8
Zn	922,6 ± 174,3	55	220	1,5
Cd	25,47 ± 7	79	393	3,4
Hg	1,74 ± 0,89	148	800	25,6
Pb	378,60 ± 74,62	57	226	1,5

Анализ частоты появления дней наблюдения с различными по интенсивности проявления аномалиями металлов свидетельствует о существенном техногенном загрязнении вод р. Пахры (табл. 38). В отдельные для растворен-

ных форм некоторых химических элементов отмечались уровни содержания, превышающие ПДК.

Таблица 38. Встречаемость дней с высокими содержаниями взвешенных (В) и растворенных (Р) форм металлов (в % от всего периода наблюдения)

Элемент	Форма	Зона смещения						Зона распределения		
		Верхний участок			Нижний участок			лю-бое	в 5 раз	в 10 раз
		Превышение фонового уровня								
		лю-бое	в 5 раз	в 10 раз	лю-бое	в 5 раз	в 10 раз	лю-бое	в 5 раз	в 10 раз
Hg	В	97	97	97	100	91	69	100	69	53
	Р	90	90	40	91	83	40	91	80	10
Cu	В	100	34	6	97	16	6	94	3	-
	Р	97	31	6	84	3	-	88	3	3
Zn	В	97	28	9	88	-	-	84	-	-
	Р	72	-	-	56	-	-	81	-	-
Pb	В	97	63	19	90	15	5	78	3	-
	Р	47	13	3	63	19	6	69	9	3
Cd	В	97	56	34	66	3	-	63	-	-
	Р	94	72	47	63	22	3	63	9	-
Ni	В	97	16	-	41	-	-	59	-	-
	Р	97	97	78	66	41	6	78	50	6
Cr	В	97	16	-	41	-	-	47	-	-
	Р	56	22	6	56	16	3	44	22	-

Таблица 39. Формы металлов в растворе вод зоны распределения, мкг/л

Форма	Ni	Cu	Zn	Cd
Органическая	4,90	2,09	10,55	0,12
Неорганическая	11,60	10,11	26,15	0,61
Общая растворенная	16,50	12,2	36,70	0,73
Доля органической от общей, %	30	17	29	16

Примечание. Приведены средние данные за 30-дневный период наблюдения.

В процессе миграции в результате различных гидродинамических, физико-химических и биогеохимических процессов происходит изменение не только соотношения взвешенных и растворенных форм металлов, но и трансформация баланса их форм нахождения в растворе и во взвеси (табл. 39, 40). В частности, наблюдается увеличение

относительной доли растворенных неорганических форм Cd (табл. 39). По мере удаления от города во взвеси для Pb и Cu происходит увеличение относительной доли органических соединений; для Ni и Cd - увеличение доли сорбционно-карбонатных форм (табл. 40).

Таблица 40. Формы металлов в речной взвеси в зоне распределения

Металл	Вал, мг/кг	Сорбционно-карбонатные		Органические		Оксидные		Кристаллические		Силикатные	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Ni	156	80,8	51,8	18,9	12,1	13,1	8,4	32	205	11,2	7,2
Cu	520	122,2	23,5	147,2	28,3	125,2	24,1	110,8	21,3	14,6	2,8
Cd	30	25,2	83,8	0,3	1,1	3,8	12,7	0,3	1,1	0,4	1,3
Pb	280	45,4	16,2	57,7	20,6	84,6	30,3	82,9	29,6	9,2	3,3

Примечание. 1 - абсолютная концентрация, мг/кг; 2 - доля формы от вала, %; приведены средние значения за 30-дневный период наблюдения; средняя мутность воды 29,9 мг/л.

Как уже отмечалось выше, поведение химических элементов в зоне распределения водного потока контролируется не только процессами, способствующими их удалению из водной массы, но и процессами, определяющими поступление металлов из донных отложений. Это, в частности, подтверждается систематическим появлением в водах реки высоких концентраций целого ряда химических элементов и их соединений на участках интенсивного скопления техногенных илов. Практически всегда иловые воды отличаются от придонной воды более высокими содержаниями многих химических элементов и их соединений. При этом наблюдается относительно выраженная прямая связь между содержаниями тяжелых металлов в донных отложениях и их количеством в иловых водах (табл. 41, 42).

Таблица 41. Химический состав иловых (I) и придонных (II) вод, р. Пахра, мкг/л

Компонент	При входе в пределы Подольска		Ниже устья ручья Черного					
			30 м		250 м		3 км	
	I	II	I	II	I	II	I	II
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	3	0,8	10	30	21	15	10,5	6
Al	900	368	594	1260	1550	858	1725	420
Ti	36	10	51	20	48	18	45	12
V	4,3	4,6	6,6	4,4	12,5	4,1	6,6	2,8
Cr	16	9,2	25,1	12,6	23,5	26,9	45,1	18,6
Fe	1100	280	-	-	1400	700	1700	180
Ni	35	29	83	54	40	59	60	19
Cu	4	3	-	-	38	13	62	14
Zn	18	19	-	-	180	25	78	15
Ag	0,13	0,07	0,24	0,20	0,28	0,19	0,26	0,11
Cd	1	0,4	-	-	3,6	1,0	1,8	0,5
Ba	270	53	189	130	240	163	264	112
Pb	20	2	73	19	80	9	115	7

Таблица 42. Металлы в донных отложениях и иловых водах р. Пахры

№ п/п	Место отбора проб в р. Пахре	Медь			Цинк		
		I	II	III	I	II	III
1	Выше Подольска	10	-	4	30	-	18
2	Устье руч. Черного	100	26	6	70	35	56
3	30 м ниже ручья	700	-	-	410	-	7
4	150 м ниже ручья	130	57	16	140	56	34
5	200 м ниже ручья	260	110	36	230	190	70
6	250 м ниже ручья	370	-	38	500	-	180
7	3000 м ниже ручья	234	51	46	188	56	62

Окончание табл. 42.

№ п/п	Свинец			Никель		Кадмий	
	I	II	III	I	III	I	III
1	15	-	20	15	45	0,2	1
2	30	10	60	40	18	2,5	1,4
3	850	-	73	190	83	10	-
4	60	30	8	70	10	3	2,6
5	290	72	80	90	40	3	2,6
6	430	-	400	110	15	5	3,6
7	156	18	48	74	31	6	1,3

Примечание. I - валовое содержание в донных отложениях, мг/кг; II - содержание подвижных форм (ацетатно-буферная вытяжка), мг/кг; III - концентрация в иловых водах, мкг/л.

Как правило, чем больше валовое содержание элемента в донных отложениях, тем выше его концентрация в иловых водах. Связь между количеством формы металлов, извлекаемой ацетатно-буферной вытяжкой, и концентрациями их в иловых водах выражена менее четко. Это свидетельствует о том, что общий пул поллютантов, присутствующих в иловых водах, определяется не только содержанием в илах их наиболее подвижных соединений, а и зависит от общего запаса поллютантов в донных отложениях.

Существование выраженного градиента концентрации, направленного из иловых вод в природные, свидетельствует о том, что техногенные илы служат источником поступления химических веществ в речной поток (например, в результате диффузии из иловых растворов, при взмучивании верхних слоев отложений и т. д.). Так, исследования состава иловых растворов, выполненные на реках Московской области В.В. Красинцевой и соавт. [18], показали, что своими физико-химическими характеристиками и химическим составом иловые воды существенно отличаются от придонной воды (табл. 43). Прежде всего, содержание сульфатов в иловых растворах снижается до 2-4 мг/л при первоначальном содержании 50-80 мг/л, количество гидрокарбонатов существенно увеличивается. Возрастает также содержание калия. Уменьшение концентраций сульфат-иона при увеличении содержания гидрокарбонатов авторы объясняют деятельностью сульфат-редуцирующих микробов, которые восстанавли-

вают сульфаты в анаэробной среде до сероводорода, разлагая при этом органическое вещество ( $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ ). Как правило, илы и иловые воды насыщены железом, которое связывает образующийся при восстановлении сульфатов сероводород, что сдерживает формирование в илах сероводородной обстановки. Во всех случаях иловые растворы отличаются от придонных вод более высокими концентрациями изученных химических элементов.

Таблица 43. Химический состав и физико-химические характеристики придонных (1) и иловых (2) вод [18]

Река	Во-да	pH	Eh	мг/л				мкг/л		
				Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu	Zn	Mn
Москва, выше	1	7,2	+200	36,3	7	195,3	54	26	70	50
Лыткарино	2	7,1	-75	39,5	12,9	408,8	3,9	50	170	730
Москва, ниже	1	7,2	+225	51,6	8,5	207,5	62	26	105	10
Воскресенска	2	6,4	-70	40	11,7	305	3,7	50	1010	900
Ока, ниже	1	8,2	+155	12,1	3,9	248,9	55	24	50	14
Каширы	2	7,1	-90	16,1	16	335,6	2	65	60	330
Каширка,	1	7,4	+230	25,4	6,2	268,5	84,8	23	60	10
устье	2	7,1	-85	16,9	15,7	360	2	50	80	840

Отношения Zn/Mn и Cu/Mn в речной воде отличалось от таковых в иловой воде на два порядка, что, очевидно, связано с окислительной обстановкой в водном потоке (табл. 44). Благодаря этому Mn переходит в малорастворимую окисленную форму. В иловой воде указанные отношения имеют значения, близкие к их величинам в золе водных растений, почвах и осадочных породах, что объясняется восстановительными реакциями, происходящими в речных отложениях. Авторы цитируемой работы приходят к выводу, что накопление химических элементов в иловых водах может в дальнейшем привести к вторичному поступлению их в придонные воды в результате диффузии.

Таблица 44. Величины отношений химических элементов в различных компонентах

Компонент	Cu/Zn	Cu/Mn	Zn/Mn
Речная вода	0,36	0,82	2,2
Иловая вода	0,41	0,02	0,05
Зола водных растений	0,7	0,04	0,02
Почвы Московской области	0,4	0,009	0,04

В зонах экстремального техногенного загрязнения уровни тяжелых металлов в иловой воде особенно велики и практически всегда прямо коррелируют с их содержаниями в техногенных илах (табл. 45). В таких условиях в пределах слоя

на границе вода/ ил неизбежно создается градиент концентрации растворенных форм металла, направленный из отложений в придонную воду, где формируется слой воды с особыми геохимическими характеристика-

ми. Еще В.И. Вернадский подчеркивал, что «необходимо отличать придонную воду от воды более близкой к поверхности. Придонная вода соприкасается с иловой и находится с ней в непрерывном химическом взаимодействии» [7, с. 364].

Таблица 45. Ртуть в техногенных илах, иловых водах и поверхностных водах, река Нура в зоне влияния г. Темиртау [48]

Место отбора проб ниже сброса сточных вод	Речная вода, мкг/л		Илы, мг/кг
	иловая	поверхностная	
1,5 км	4,9	4,0	500
9 км	2,7	1,1	100
17 км	2,6	1,9	78
31 км	0,65	0,5	33
Местный фон	0,08		0,044

Как следует из приводимого выше материала, для формирования зон техногенного загрязнения в реках важную роль играет поступающая с канализационным стоком города техногенная взвесь. Известно, что речной (водный) поток и его русло в отдельные периоды времени могут считаться динамически равновесной системой [22]. Поступление значительных количеств твердых веществ в городские реки периодически приводит к существенному возрастанию мутности потока, к его перегрузке взвесью, что в конечном счете нарушает динамику равновесного обмена осадочным материалом между потоком и руслом. Вследствие этого на определенных участках реки, особенно в ближайшей зоне воздействия источника загрязнения, начинают преобладать процессы его осаждения, что приводит к формированию техногенных илов. Естественно, в первую очередь из водного потока выводятся частицы, обладающие значимой гидравлической крупностью. По мнению В.С. Боровкова [5], главная особенность процесса осаждения взвешенного материала связана с тем, что размер частиц основной массы взвеси меньше толщины так называемого вязкого подслоя. Вязкий подслоя - это особая зона потока, примыкающая к граничной поверхности трения (в данном случае к дну реки), которую еще называют «ламинарной пленкой», поскольку осредненное течение здесь считается вязким и сохраняет некоторые характерные признаки ламинарного течения. Соизмеримость размера частиц с толщиной вязкого подслоя определяет вязкое обтекание их потоком при осаждении на дно. По современным представлениям, течение в вязком подслое носит ярко выраженный перемежающийся характер, при котором периоды вязкого течения сменяются периодами его отчетливой завихренности с явными признаками стохастичности [5]. Именно поэтому на заключительную фазу процесса осаждения осадочного материала определяющее влияние оказывают характеристики течения в пределах данного подслоя.

В частности, в условиях вязкого течения турбулентная диффузия перестает играть роль фактора, поддерживающего равновесную концентрацию взвеси, и становится механизмом, поставляющим взвешенные вещества к верхней границе вязкого подслоя и таким образом способствующим их осаждению. Поверхностные когезионные силы сцепления, возникающие при сближении тонких оседающих частиц с донными отложениями, затрудняют их повторное взвешивание.

Техногенная взвесь характеризуется концентрациями металлов, существенно превышающими их уровни в фоновой взвеси. В динамическом ряду наблюдения распределение металлов во взвеси отличается высокой изменчивостью, которая особенно резко проявляется в зоне смешения сточных и речных вод (рис. 27-32). Вниз от источника загрязнения практически для всех элементов наблюдается определенная идентичность в характере изменения их концентраций во взвеси. Наиболее интенсивное снижение уровней металлов во взвеси происходит на первых 8-10 км ниже створа полного смешения. Очевидно, именно здесь особенно активны процессы выведения из потока техногенной взвеси и поступления природных литогенных частиц, поскольку мутность речной воды в целом слабо меняется вниз по потоку. Ниже по течению реки для валовых концентраций металлов во взвеси характерно однородное и постепенное снижение их значений до фоновых уровней. Для соотношения форм нахождения металлов во взвеси также характерна высокая временная неоднородность (рис. 33). При этом в зоне загрязнения отмечается (по сравнению с фоновыми условиями) иной баланс (иное соотношение) выделяемых групп форм нахождения металлов. Так, для Cu во взвеси преобладают кристаллические формы, относительно велика доля оксидных и органических форм. В ходе миграции (за счет процессов разбухания, сорбции, трансформации, осаждения) происходит уменьшение доли кристаллических форм и закономерный рост относительной доли сорбционно-карбонатных и органических форм этого металла. Для Ni преобладает техногенная поставка в сорбционно-карбонатных формах, а общее соотношение форм близко к фоновому балансу (несколько увеличена доля оксидных форм). По мере удаления от источника загрязнения происходит увеличение доли указанных форм, а также Ni, связанного с раскристаллизованными гидроксидами Fe и Mn. Для Pb техногенная поставка осуществляется преимущественно в виде раскристаллизованных и свежих гидроксидов Fe и Mn, а пространственные изменения баланса форм связаны с увеличением доли его сорбционно-карбонатных и органических соединений и существенным уменьшением количества кристаллических форм. Кадмий в составе техногенной взвеси мигрирует преимущественно в сорбционно-карбонатных формах, причем вниз по течению реки их относительная доля несколько возрастает (в основном за счет уменьшения количества кристаллической и силикатной форм).

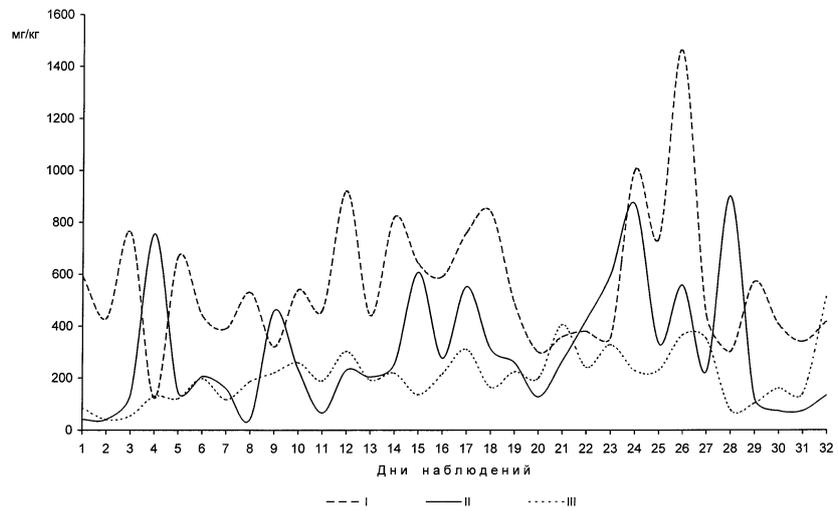


Рис. 27. Распределение никеля во взвеси, мг/кг (створы динамических наблюдений)  
 I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

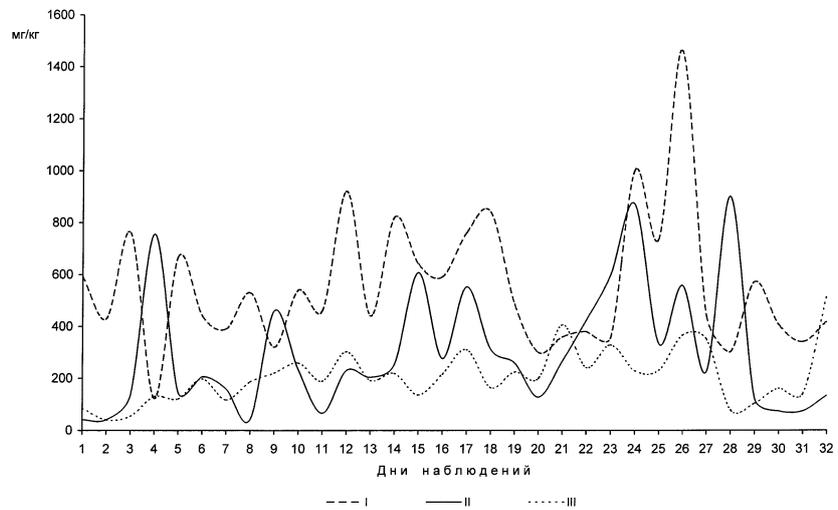


Рис. 28. Распределение меди во взвеси, мг/кг (створы динамических наблюдений)  
 I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

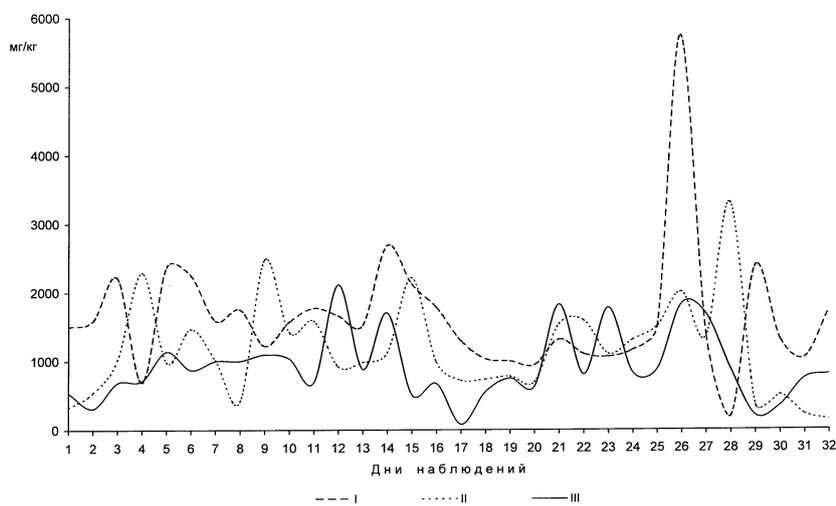


Рис. 29. Распределение цинка во взвеси, мг/кг (створы динамических наблюдений)  
 I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

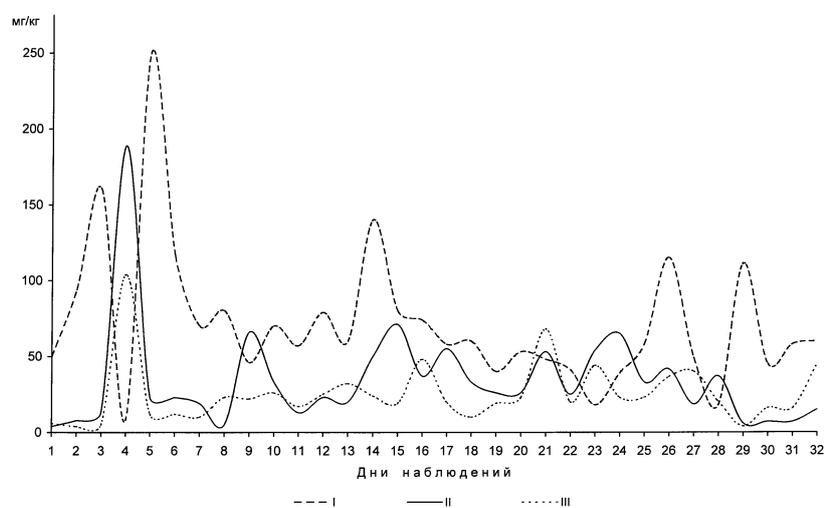


Рис. 30. Распределение кадмия во взвеси, мг/кг (створы динамических наблюдений)  
 I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

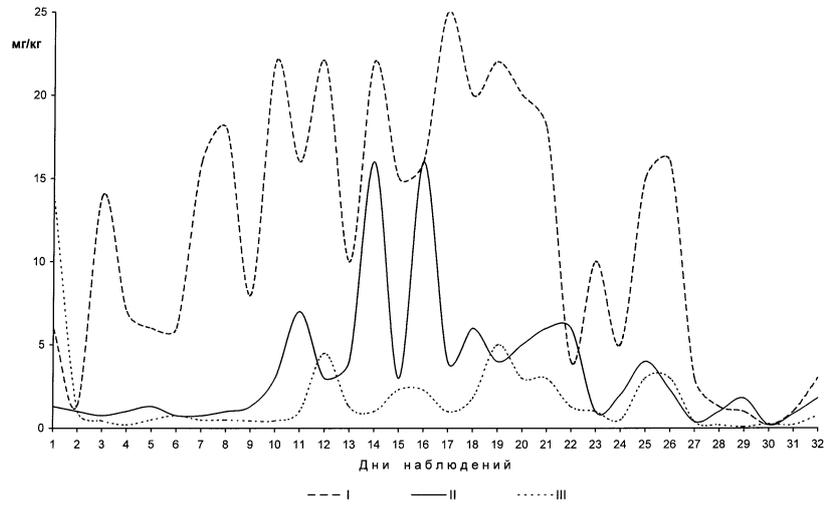


Рис.31. Распределение ртути во взвеси, мг/кг (створы динамических наблюдений)  
 I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

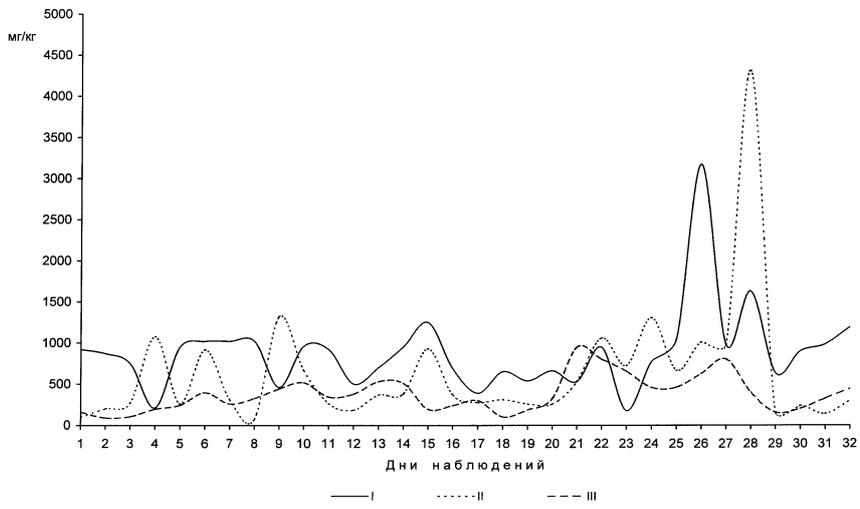


Рис.32. Распределение свинца во взвеси, мг/кг (створы динамических наблюдений)  
 I - створ 1; II - створ 2; III - створ 3

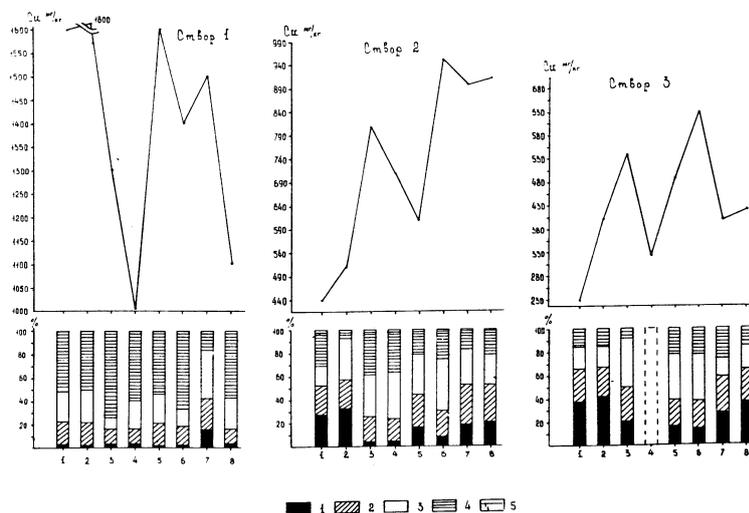


Рис. 33. Распределение общего содержания и баланс форм нахождения меди во взвеси

Формы: 1 - сорбционно-карбонатные, 2 – органо-минеральные, 3 - оксидные, 4 - кристаллические (так называемый «остаток» был распределен между другими фракциями пропорционально их выходу в соответствующую вытяжку); 5 - 1, 2, ... 8 - усредненные пробы (каждая проба сепарационной взвеси объединяет навески за 3-4 дня наблюдений); створы 1, 2, 3 - створы динамических наблюдений.

Можно предположить, что в группе сорбционно-карбонатных форм для многих металлов, очевидно, доминируют собственно карбонатные соединения, что определяется особенностями очистки сточных вод (применение извести и т. п.) и наличием карбонатных минералов в составе речной взвеси (выходы известняков). В ходе миграции происходит не только изменение баланса форм металлов во взвеси, но и снижение их валовых и удельных концентраций (табл. 46). Например, для Ni наиболее интенсивно техногенные аномалии проявились в гидроксидных формах, для Cu - в гидроксидных, кристаллических и силикатных.

Таблица 46. Коэффициенты концентрации валового содержания и абсолютных концентраций различных форм металлов во взвеси относительно фона

Металл	Створ	Вал	Вытяжка				
			ацетатно-буферная	пирофосфатная	0,15 н HCl	6 н HCl	остаток
Никель	1	11	8	13	78	8	11
	2	6,5	5	7	48	9	2
	3	4	4	4	16	5	2
Медь	1	28	3	11	51	92	125
	2	15	9	9	36	23	54
	3	10	8	7	21	14	24

Оценка условных темпов (интенсивности, скорости) выведения металлов из взвешенного потока показывает, что для Cd убывание техногенных геохимических аномалий, фиксируемых во взвеси, происходит преимущественно в результате осаждения гидроксидных и сорбционно-карбонатных форм, для Pb и Cu - оксидных и кристаллических форм, для Ni - сорбционно-карбонатных форм (табл. 47, рис. 34). Можно предположить, что именно за счет этих форм в донных отложениях (техногенных илах) в существенной степени и формируется основной запас тяжелых металлов, по крайней мере, на начальных стадиях накопления осадочного материала в русле реки.

Таблица 47. Условные темпы выведения химических элементов из взвешенного потока в зоне распределения

Форма	Скорость выведения							
	Никель		Медь		Кадмий		Свинец	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Сорбционно-карбонатные	6,33	34	0	0	0,429	11	6,44	49
Органические	2,26	44	9,2	34	0,0143	30	1,07	10
Оксидные	3,15	62	16,01	48	0,641	64	12,24	50
Кристаллические	2,6	32	15,1	58	0,0685	68	12,43	49

Примечание. 1 – абсолютные темпы выведения, мг/кг на 1 км реки; 2 – относительные темпы выведения, % (так называемый «остаток» был распределен по другим фракциям пропорционально их выходу в соответствующую вытяжку).

Таким образом, поведение тяжелых металлов в зоне распределения обуславливается процессами гидравлического осаждения взвеси, гидродинамического перемешивания, различными физико-химическими и биогеохимическими процессами, происходящими в толще воды и в донных отложениях, прежде всего, в техногенных илах (сорбция, коагуляция, образование твердой фазы в результате гидролиза, комплексообразование, поглощение и выделение биотой, выщелачивание из твердого материала, взмучивание илов, молекулярная диффузия из илов и иловых вод и др.). Если для растворенных форм металлов ведущее значение имеют сорбционные процессы, то для взвешенных форм преобладают процессы коагуляции и гидравлического осаждения взвеси. Формирование техногенных илов, особенно на ближних к источнику загрязнения участках речного русла, во многом связано с гидравлическим осаждением техногенной взвеси, обогащенной тяжелыми металлами и другими химическими элементами. В общем случае важнейшими внешними факторами, определяющими поведение металлов и количественные параметры их распределения в речных водах, являются дискретный режим поступления в реку сточных вод, их химический состав и его временная неоднородность. Роль гидрометеорологических явлений в этом процессе менее существенна, нежели в фоновых условиях.

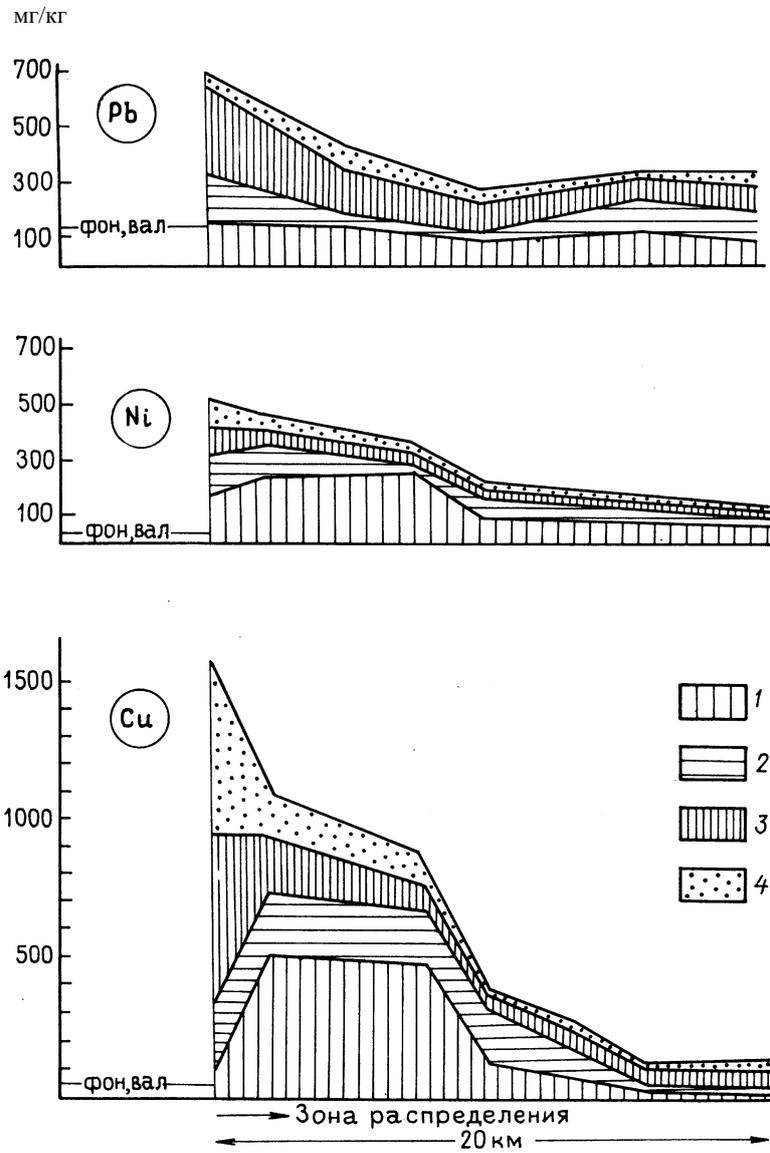


Рис. 34. Формы нахождения тяжелых металлов во взвеси р. Пахры

Формы нахождения: 1 - сорбционно-карбонатные, 2 - органоминеральные, 3 - оксидные, 4 - кристаллические (в данном случае так называемый остаток был распределен между остальными фракциями пропорционально их выходу в конкретную вытяжку)

### ***Геохимические особенности поверхностной пленки воды***

В загрязненных водных объектах интенсивно протекают процессы перераспределения поллютантов между различными их компонентами [2, 14, 18, 20, 26, 29, 51, 60]. С эколого-геохимической точки зрения особый интерес представляет переход загрязняющих веществ из объема воды на ее поверхность с формированием поверхностной пленки микроскопической толщины (50-500 мкм) и(или) пены. В.И. Вернадский подчеркивал, что в поверхностной водной «пленке собираются посторонние воде вещества и в частности органические соединения, в том числе производные жирных кислот - продуктов жизни... Здесь собирается пыль, распределяются особые мельчайшие организмы, своеобразная жизнь, усиливающая и определяющая миграцию химических элементов» [7, с. 108]. В свою очередь, «в природной водной пене одновременно идут два процесса: с одной стороны, газовая эмульсия водного раствора, богатого солями жирных кислот (мылами), и, во-вторых, эмульсия жиров в воде и обладающие кислым характером суспензии... Эти эмульсии и нечистоты сливаются: «грязь» собирается в пене» [7, с. 105].

К настоящему времени наиболее хорошо изучены химический состав и геохимическая роль пены и поверхностного микрослоя (ПМС) морской воды, являющегося областью интенсивного развития нейстонных и плейстонных организмов. Обычно концентрация морских микроорганизмов в таком слое на один - три порядка больше, чем в основной толще воды, а концентрация органического углерода в 1,5-2 раза выше, чем, например, на глубине 0,5-1,5 м [15]. Б.А. Скопинцев [39, 40], изучая химический состав пены Каспийского моря, установил, что она отличается от морской воды более высокими (в 10-30 раз) значениями окисляемости и содержания органического азота и фосфора. С.А. Зернов [16] показал, что поверхностная пленка речной воды также характеризуется сложным составом сообщества организмов, прежде всего, микроорганизмов (бактерий, водорослей, грибов, простейших, мелких многоклеточных и др.). Считается, что влияние физических, химических и биологических факторов на процессы, контролирующие состав поверхностного микрослоя воды, сходно для всех водных объектов [33].

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что поверхностный микрослой воды и пена, существующие в водоемах и водотоках суши, обладают рядом уникальных физико-химических свойств и отличаются поразительно высокими содержаниями органических соединений, биогенных элементов, радионуклидов и тяжелых металлов, концентрации которых в пленке и пене могут быть в 10-10000 раз выше, нежели непосредственно в воде [12-14, 34, 44]. В.С. Савенко [33], анализируя факто-

ры, контролируемые химический состав поверхностного микрослоя водоемов (адсорбцию, испарение, выпадение атмосферных аэрозолей, флотационные явления), пришел к заключению, что основную роль в обогащении данного слоя биогенными веществами и микроэлементами играют флотационные процессы. В данном случае под флотацией понимается процесс удаления взвешенных в жидкой фазе твердых частиц пузырьками воздуха (пенная флотация) или капельками масла (масляная флотация), на поверхности которых частицы удерживаются силами поверхностного натяжения. Обычно в природных водах основное значение имеет пенная флотация [2, 4, 32]. В реках флотационные процессы особенно интенсивно проявляются в зоне смешения сточных и речных вод, вблизи плотин и т. д. Очень часто именно флотационные процессы приводят к накоплению в пене взвешенных веществ (особенно различных органических соединений) и, соответственно, к концентрированию на поверхности раздела вода/воздух взвешенных и коллоидных форм химических элементов [32].

В образовании пены и пленки и в обогащении их различными поллютантами, в том числе тяжелыми металлами, особая роль принадлежит органическим соединениям, прежде всего, ПАВ и нефтепродуктам, которые, с одной стороны, не образуют однородных растворов в воде и концентрируются главным образом у поверхности, с другой - обладают способностью захватывать и аккумулировать тяжелые металлы, пестициды и многие другие вещества. В.В. Аникиев [2] показал, что в поверхностном микрослое концентрация и формы нахождения металлов зависят от действия трех барьерных зон: 1) молекулярного слоя ПАВ толщиной от 0,001 до 0,9 мкм, 2) диффузионного слоя толщиной от ~ 20 до 60 мкм, где обмен энергией и веществом регулируется процессами молекулярной диффузии, 3) переходного слоя (толщиной 150-250 мкм) к основной водной массе, где перенос вещества осуществляется конвекцией, турбулентной диффузией и седиментацией взвешенных частиц.

Следует отметить, что еще В.И. Вернадский придавал большое значение «поверхностным пленкам липидных масс», существующих на поверхности воды, и указывал, что они по химическому составу отличаются от всей водной массы, являясь по сути своей своеобразным «пленочным раствором» [7]. Исследования последних лет показали, что липидная фракция составляет 70-100% суммарного органического вещества речной пены, тогда как в воде ее вклад обычно не превышает 10-30% (табл. 48). Липиды и другие органические вещества способны формировать устойчивые комплексы с химическими элементами, содержащимися в водах даже в малых концентрациях, вызывая тем самым их усиленную флотацию. В речной пене присутствуют также битумные фракции, обладающие сильной комплексообразующей способностью. Например, в пене

воды из р. Москвы концентрация битумов изменялась от 1,5 до 34,9 г/л при среднем коэффициенте накопления 30000 [38].

Таблица 48. Доля липидов в составе органического вещества (ОВ) речной пены [32]

Река, место отбора проб	Сухой остаток, мг/л	Зольность сухого остатка, %	Липиды	
			мг/л	в составе ОВ, %
река Москва				
д. Софьино	4010	20,6	2496	78,4
д. Фаустово	2720	24,4	2030	98,7
Северская плотина	1550	36,1	992	100
река Ока				
д. Белоомут	2520	29,1	1482	82,9
д. Кузьминское	1880	40,7	1108	99,4

При наличии в воде ПАВ наблюдается заметное уменьшение поверхностного натяжения воды [37], что сопровождается увеличением концентраций многих поллютантов непосредственно в поверхностной пленке. Это может дополнительно оказывать резкое негативное воздействие на живые организмы и на экологическое состояние водотока в целом. Депрессанты поверхностного натяжения способствуют пенообразованию, затрудняют оседание взвешенных частиц, увеличивают мутность, что приводит к снижению интенсивности фотосинтеза, обеднению водной массы кислородом и предопределяют повышенную миграционную способность многих загрязняющих веществ.

Присутствующие в большом количестве на поверхности раздела между жидкой (водная масса) и газообразной (атмосферный воздух) средами растворенные органические вещества способны переходить в форму взвеси, в частности, в результате адсорбирования крупных гидрофильных молекул на пузырьках воздуха [4]. Это приводит к образованию тонкосuspendированных и коллоидных трудноосаждающихся взвесей, содержащих различные поллютанты и способных мигрировать на значительные расстояния, активно включаясь в пищевые водные цепи. На поверхности раздела между жидкой и газообразной фазами растворенные органические вещества могут переходить в форму хлопьевидной взвеси в результате накопления. Предполагается, что образование хлопьевидных агрегатов идет с участием бактерий, склонных к формированию колоний [37]. Многие из них содержат и выделяют полимеры, обладающие склеивающими свойствами, что в конечном счете и приводит к слипанию и образованию крупных агрегатов, характеризующихся повышенными концентрациями различных поллютантов и с эколого-геохимических и эколого-токсикологических позиций представляющих особую опасность для живых организмов.

## Влияние весеннего половодья на распределение металлов в речных водах

В весеннее половодье меняется характер поставки загрязняющих веществ, прежде всего, за счет возрастания роли талого стока с промышленно-урбанизированных и сельскохозяйственных территорий. Это может приводить как к разбавлению исходных концентраций поллютантов в стоках, так и к увеличению содержаний отдельных компонентов в речных водах. Талые воды, поступающие в водотоки, всегда обогащены взвешенными веществами. Исследования распределения химических элементов в период весеннего половодья в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска (створы 1 и 2 динамических наблюдений) и в пределах фонового участка р. Москвы (створ 4 динамических наблюдений) показали следующие (табл. 49).

Таблица 49. Распределение металлов в речных водах в разные гидрологические периоды (створы динамических наблюдений), мкг/л

Компонент	Показатель	Створ 1		Створ 2		Створ 4	
		Лето	Весна	Лето	Весна	Лето	Весна
Медь	Р	34,3	37	13,8	10,75	7,62	4,0
	В	73,7	42,24	15,9	11,33	4,69	4,89
	Р+В	108	30,24	29,7	22,08	12,31	8,89
	% В	68	54	54	51	38	55
Цинк	Р	48,2	36	33,8	36	28,56	18
	В	69,8	63,41	26,3	42,83	14,59	19,23
	Р+В	118	99,41	60,1	78,83	48,15	37,23
	% В	59	64	44	54	34	52
Хром	Р	10,6	37	8,47	3	3	3
	В	29,5	7,55	10,6	10,65	9,8	3,49
	Р+В	40,1	44,55	19,07	13,65	12,8	6,49
	% В	74	17	37	79	61	54
Никель	Р	48	48	11,1	5,5	2,6	5
	В	26,1	16,16	6,48	6,71	4,13	2,79
	Р+В	74,1	64,16	17,58	12,21	6,73	7,79
	% В	35	26	37	55	61	36
Кадмий	Р	6,11	0,8	0,451	1	0,133	-
	В	3,27	1,55	0,631	0,25	0,151	0,17
	В+Р	9,38	2,35	1,082	1,25	0,284	-
	% В	35	66	58	20	53	-
Ртуть	Р	0,73	0,45	0,658	0,525	0,0491	-
	В	0,61	1,32	0,042	0,0084	0,0019	0,0013
	В+Р	1,34	1,77	0,7	0,5334	0,051	-
	% В	46	76	6	2	4	-
Свинец	Р	5,78	-	4,13	-	2,17	-
	В	40	81,3	9,86	5,76	4,47	2,09
	В+Р	45,78	-	13,99	-	6,64	-
	% В	87	-	70	-	67	-

Так, в фоновых условиях для растворенных форм Cu и Zn наблюдается снижение концентраций, что явно связано с разбавляющим действием талых вод. Среднее содержание растворенных форм Ni заметно возросло, а Cr - практически не изменилось. Для взвешенных форм Cr, Ni, Pb и Hg (даже при увеличении мутности речной воды) за счет уменьшения их абсолютных концентраций в самой взвеси происходит снижение содержаний, что, судя по всему, обусловлено поступлением в составе талого стока значительных количеств осадочного материала с околофоновыми содержаниями металлов. Средние концентрации взвешенных форм Cu и Cd практически не изменились, а Zn заметно возросли. Показательно, что валовые содержания Cu, Zn и Cr (по сравнению с таковыми в летний период) заметно уменьшились. Тем не менее, как валовые содержания, так и концентрации основных форм миграции практически всех металлов в общем случае находятся в пределах интервалов их летних колебаний.

В условиях загрязнения техногенные геохимические аномалии проявились практически для всех изученных металлов и во всех формах миграции. Высокий уровень техногенного загрязнения р. Пахры подтверждается и данными по распределению других химических элементов и их соединений (табл. 50).

Таблица 50. Химический состав речных вод в разные гидрологические периоды

Компонент	Створ 1		Створ 2		Створ 4	
	Лето	Весна	Лето	Весна	Лето	Весна
pH	7,89	8,03	7,79	8,09	7,86	7,3
			мг/л			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	285	-	112,3	-	85
Cl <sup>-</sup>	93,81	99,5	47,28	30,1	8,1	11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	62,66	89,3	38,31	25	21,9	11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,34	10	3,39	9,5	1,33	4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,0	1,48	0,92	0,14	0,079	0,02
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,63	6,5	0,271	3,5	0,0125	0,3
Na <sup>+</sup>	-	55,8	-	11,5	-	3
K <sup>+</sup>	15,5	10,8	10,88	8	3,3	5
Ca <sup>2+</sup>	-	78,5	-	28,8	-	20
Mg <sup>2+</sup>	-	23,3	-	8,5	-	8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	19,78	15,8	4,58	9,8	0,88	1,3
Окисляемость	7,75	14,1	8,41	11,5	11,03	8,6
Сухой остаток	-	584	-	208	-	122
			мкг/л			
Фтор	706,3	625	444	250	201	200
Марганец	56,38	195	29,13	215	27,8	160
Мышьяк	1,03	1	1,49	1	0,432	0,4
Селен	0,291	0,3	0,238	0,2	0,128	0,08

Анализ данных по руч. Черному (створ 1 динамических наблюдений) показывает, что для растворенных форм Cu и Ni характерны при-

мерно те же самые концентрации, как и летом, а для растворенных Zn, Hg и особенно Cd наблюдается уменьшение их содержаний, что, безусловно, обусловлено разбавляющим действием талых вод. Лишь для Cr было отмечено заметное увеличение концентрации его растворенных форм. Почти для всех металлов наблюдается снижение содержания их взвешенных форм и, как правило, уменьшение их доли в общем балансе. Исключения составляют Hg и Pb, для которых фиксируется существенное увеличение абсолютных и относительных содержаний взвешенных форм. Это, судя по всему, обусловлено поступлением талых вод, особенно с территории промышленных предприятий, обогащенных растворенными формами Cr и взвешенными формами Hg и Pb. В частности, весенние уровни содержания Hg и Pb во взвеси вод руч. Черного были заметно выше наблюдаемых в летнее время, что вкуче с высокой мутностью поверхностных вод предопределяет довольно высокие абсолютные и относительные концентрации их взвешенных форм (табл. 51).

Таблица 51. Сравнительная характеристика мутности (мг/л) и абсолютных концентраций металлов в речной взвеси (мг/кг) в разные гидрологические периоды

Компонент	Створ 1		Створ 2		Створ 4	
	Весна	Лето	Весна	Лето	Весна	Лето
Медь	641	1587,6	98,5	773	92	180,4
Цинк	939,5	1637	371,5	1173,5	362	630,4
Хром	123	687,8	90,1	497,5	65,7	308
Никель	241,5	556,6	59,1	302,2	52,5	115,8
Кадмий	22,98	74,1	4,6	34,3	3,2	7,5
Свинец	1291,5	887,1	55,3	630,7	39,3	261,7
Ртуть	16,5	11,56	0,1	3,36	0,025	0,068
Мутность	65,4	53,4	120,1	28,0	53,1	24,15

На створе 2 (р. Пахра) количественные параметры распределения металлов в динамическом ряду наблюдений также обуславливаются процессами гидродинамического перемешивания, однако конечные результаты его для некоторых из них несколько иные, нежели в летнюю межень. Так, в весеннее время разбавление поступающих в реку стоков проявилось в более существенном снижении концентраций растворенных форм Cu, Cr, Ni, Cd и взвешенных форм Cu, Ni, Hg и Pb. Это, в частности, свидетельствует об их преимущественном поступлении в р. Пахру с водами руч. Черного. Уровни содержания растворенного Zn практически не изменились, что, видимо, связано с высокими содержаниями этого металла в р. Пахре выше руч. Черного (повышенные содержания Zn также типичны для верхнего горизонта почв г. Подольска и, как отмечалось выше, для лежалого снега даже в фоновых районах Московской области). Содержание взвешенного Cr на створе 2 несколько увеличилось по сравнению со створом 1 (следствие более высокой мутности речной воды).

Следует отметить, что для многих металлов геохимические аномалии во взвешенных формах в весеннее время в существенной степени усиливались именно в результате увеличения мутности воды, нежели уровнями их содержания в самой взвеси.

Влияние весеннего половодья сказалось и на балансе форм нахождения тяжелых металлов в твердом взвешенном веществе (табл. 52). В частности, в фоновых условиях (створ 4 динамических наблюдений) для Ni существенно уменьшилось относительное содержание сорбционно-карбонатных и увеличилась доля органических форм, а также форм, связанных со свежесаждаемыми гидроксидами Fe и Mn. Для Cu несколько снизилось относительное содержание органических форм и увеличилась доля кристаллических форм. В зоне влияния г. Подольска почти для всех металлов во взвеси наблюдается рост относительного количества сорбционно-карбонатных форм, а для Pb и Cu - существенное возрастание доли кристаллических форм.

Таблица 52. Баланс форм нахождения металлов во взвеси в зоне загрязнения (створ 1) и в фоновых условиях (створ 4) в весеннее половодье, %

Металл	Створ	Сорбционно-карбонатные	Органические	Оксидные	Кристаллические
Никель	1	50	13	21	16
	4	15	35	22	28
Свинец	1	30	4	35	31
	4	26	44	13	17
Медь	1	20	22	37	21
	4	35	30	11	24

*Примечание.* Так называемый остаток был распределен между другими фракциями пропорционально их выходу в конкретную вытяжку.

Таким образом, в условиях техногенного загрязнения поступление в реку талых вод приводит к заметным изменениям в распределения как валовых, так и парциальных концентраций многих химических элементов. Тем не менее, в общем случае уровень техногенного загрязнения речных вод по-прежнему достаточно высок и обусловлен не только поставкой сточных вод в реку, но и поступлением поверхностного (талого) стока с территории города и промышленных предприятий. Интенсивность проявления техногенных геохимических аномалий тяжелых металлов во взвешенных формах контролируется не только их повышенными концентрациями во взвеси, но и в существенной степени увеличенной мутностью речных вод. Для многих тяжелых металлов и других химических веществ по-прежнему важными внешними факторами, обуславливающими их поведение в водах реки, являются режим поставки и химический состав сбрасываемых в реку с общегородских очистных сооружений сточных вод.

## Заключение

Важной особенностью химического состава речных вод в природных условиях является его относительная стабильность на протяжении значительных по продолжительности периодов времени. Наблюдаемые пространственно-временные изменения химического состава речных вод, содержания в них химических элементов и баланса их форм миграции обуславливаются типичными для рек гидрологическими явлениями и внутриводоемными процессами. Такие изменения, как правило, носят относительно кратковременный характер, а количественные параметры распределения и соотношения форм миграции элементов редко выходят за пределы глобальных и региональных фоновых значений.

В промышленно-урбанизированных районах поведение химических элементов в речных водах имеет принципиально иной характер, что во многом определяется существованием пространственной структуры в водном потоке, обусловленной типичным на практике сопряжением: источник загрязнения (городские очистные сооружения, с которых осуществляется сброс сточных вод) - коллектор сточных вод (обычно ручей) - малая река, принимающая сточные воды (зона техногенного загрязнения). В указанном сопряжении следует различать зону смешения сточных и речных вод и зону распределения поллютантов природными факторами миграции. В свою очередь, зона смешения состоит из верхнего и нижнего участков. Верхние участки чаще всего представляют собой ручьи, принимающие сточные воды города. Здесь происходит начальное смешение всех видов сточных и поверхностных вод, а качественные и количественные геохимические параметры водного потока в существенной мере зависят от режима поступления и состава сточных вод. В пределах нижних участков осуществляется основное смешение сточных вод с речными, а характеристики потока зависят от степени разбавления загрязненных стоков природными водами. В зоне распределения геохимические параметры водного потока в большей степени определяются природными факторами миграции, способствующих рассеиванию и пространственно-временной дифференциации поллютантов, трансформации их форм нахождения, перераспределению между компонентами речной среды. Именно здесь активно развиты процессы техногенного седиментогенеза, основным материальным продуктом которых являются техногенные илы, определяющие важнейшие эколого-геохимические особенности рек

Техногенная поставка тяжелых металлов и их последующее распределение в реке осуществляется в иных, нежели в природных условиях, темпах, содержаниях и формах миграции. Верхний участок зоны смешения характеризуется существованием двух динамичных миграционных потоков - потока согласованно мигрирующих взвешенных форм

металлов и потока их растворенных форм, отличающихся асинхронным распределением концентраций во временном ряду наблюдения. Для многих металлов ведущую роль играют взвешенные формы, что связано как с возрастанием в условиях загрязнения мутности воды, так и, чаще всего, с высокими уровнями поллютантов в техногенной взвеси. Геохимические аномалии взвешенных форм металлов более устойчивы во времени, а поступающая техногенная взвесь играет важную роль в процессах современного аллювиального седиментогенеза. Важной особенностью поведения металлов в водах является высокая неоднородность распределения их концентраций в динамическом ряду наблюдения, проявляющаяся, как правило, при общем высоком уровне их содержаний.

Параметры распределения металлов и особенности их поведения в пределах нижнего участка зоны смешения преимущественно обуславливаются процессами гидродинамического перемешивания и, соответственно, степенью разбавления сточных вод речными водами. Для элементов, присутствующих во взвеси, дополнительную роль играет гидравлическое осаждение ее наиболее грубых частиц. Химические процессы преобразования растворенных и особенно взвешенных форм металлов здесь имеют подчиненное значение. В динамическом ряду наблюдения между двумя миграционными потоками поллютантов - взвешенным и растворенным - устанавливается прямая корреляционная связь.

В зоне распределения поведение химических веществ обуславливается взаимодействием двух групп процессов: 1) способствующих выведению их из водной массы и поступлению в биоту, эпифитовзвесь и донные отложения; 2) определяющих их выделение из отложений и биоты обратно в водный поток. Определенную роль играет дополнительная поставка поллютантов с притоками, а также забор речной воды для различных целей, в том числе, для орошения сельскохозяйственных угодий, что приводит к определенному изъятию химических элементов из водотока и одновременно способствует загрязнению пойменных ландшафтов. Аналогичные явления происходят при разливах рек.

Важнейшие параметры пространственно-временного распределения химических веществ в данной зоне в общем случае обуславливаются процессами гидравлического осаждения взвеси, гидродинамического перемешивания, различными физико-химическими и биогеохимическими явлениями, происходящими в толще воды и в техногенных илах (сорбция, коагуляция, образование твердой фазы в результате гидролиза, комплексообразование, поглощение и выделение биотой, выщелачивание из твердого материала, взмучивание илов, молекулярная диффузия из илов и иловых вод и др.). Для растворенных форм металлов ведущую роль играют сорбционные процессы; для взвешенных форм преобладает гидравлическое осаждение взвеси (включая процессы коагуляции), участвующей в образовании техногенных илов и эпифитовзвеси. С эколого-

геохимической точки зрения большое значение имеет переход поллютантов из объема воды на ее поверхность с формированием поверхностной пленки микроскопической толщины и пены, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и отличаются высокими содержаниями многих химических элементов и их соединений. Тем не менее, по-прежнему, основным внешним фактором, определяющим поведение металлов в речных водах, является техногенный источник загрязнения, прежде всего, такие его характеристики, как дискретный режим поступления в реку сточных вод, их химический состав и его временная неоднородность. Роль гидрометеорологических явлений в этом процессе менее существенна, нежели в фоновых условиях.

Весной поступление в реку талых вод приводит к определенным изменениям в распределении валовых и парциальных концентраций многих химических элементов. Тем не менее уровень техногенного загрязнения речных вод по-прежнему достаточно высок и обусловлен не только поставкой сточных вод в реку, но и поступлением поверхностного стока с территории города и промзон. Интенсивность проявления геохимических аномалий тяжелых металлов во взвешенных формах в существенной мере уже контролируется увеличенной мутностью речных вод, а не только их концентрациями во взвеси. Для многих элементов и их соединений важными внешними факторами, обуславливающими их поведение в водах реки, также являются режим поставки и химический состав сбрасываемых в реку промышленно-бытовых сточных вод.

В свое время В.И. Вернадский подчеркивал, что «едва ли где так сильно чувствуется геохимическое влияние человечества, как в химическом составе вод суши. Воды суши нашей психозойской эры по существу отличны от тех же вод четвертичной эры... Человек изменил и изменяет их состав непрерывно, и темп изменения все усиливается. Сейчас исчезают последние девственные речные бассейны... Неявно все воды “загрязнены” - и все больше меняются, т. е. “загрязняются”. Человеческая культура есть такое же природное явление, как и все другие. “Загрязнение” вод человеческой деятельностью есть закономерное явление в истории вод - неизбежное, предусмотренное ходом геологического времени. По существу дела мы должны принимать во внимание в приводимых пределах и состав рек, резко измененных. Мы этого не делаем пока потому, что общая картина явлений еще не установлена» [7, с. 290]. Сказанное, в сущности, и определяет необходимость дальнейшего изучения геохимических процессов и явлений, происходящих в речных водах и играющих важную роль в судьбе загрязняющих веществ, поскольку водная масса является связующим звеном между их поступлением в водотоки, перераспределением в речной системе и формированием техногенных илов, пространственно отражающих масштабы и интенсивность техногенного воздействия на реки.

## Литература

1. *Абрамович Д.И.* Река Пахра как пример малых рек. - М.: Изд-во АН СССР, 1946. - 52 с.
2. *Аникиев В.В.* Короткопериодные геохимические процессы и загрязнение океана. - М.: Наука, 1987. - 193 с.
3. *Аппель М.В., Пааль Л.Л.* Гидравлические аспекты формирования качества речных вод вблизи источника загрязнения // Качество поверхностных вод в системе водосбор, река, водохранилище. - М.: МФГО СССР, 1981, с. 4-14.
4. *Безбородов А.А., Еремеев В.Н.* Физико-химические аспекты взаимодействия океана и атмосферы. - Киев: Наукова думка. 1984. - 191 с.
5. *Боровков В.С.* Руслонные процессы и динамика речных потоков на урбанизированных территориях. - Л.: Гидрометеиздат, 1989. - 286 с.
6. *Быков В.Д., Заславская М.Б., Федорова И.С., Шапков С.Н.* Гидрология и гидрохимия реки Протвы // Региональный экологический мониторинг. - М.: Наука, 1981, с. 146-161.
7. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 4, кн. 2. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 651 с.
8. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 595-571.
9. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. - М.: Наука, 1983. - 160 с.
10. *Гордеев В.В., Лисицын А.П.* Средний химический состав взвесей рек Мира и питание океанов речным осадочным материалом // ДАН СССР, 1978, 238, № 1, с. 225-228.
11. *Горелова Л.И., Кантор И.И.* Роль антропогенного фактора в формировании химического и гидробиологического состава воды бассейна р. Пахры // Тр. ИПГ, 1979, № 31, с. 38-41.
12. *Драчев С.М., Былинкина А.А.* Загрязнение радиоактивными веществами поверхности водоемов // Медицинская радиология, 1960, 5, № 6, с. 54-58.
13. *Драчев С.М., Былинкина А.А., Гаршенин В.Ф.* Природные и промышленные поверхностно-активные вещества в водоемах и их значение // Тр. ИБВВ АН СССР, 1966, вып. 13(16), с. 111-116.
14. *Драчев С.М., Петухова Л.А., Калинина Л.А.* О химическом составе пены на загрязненных реках // Абиотические факторы биологического круговорота в водоемах. - Л.: Наука, 1971, с. 23-28.
15. *Зенин А.А., Белоусова Н.В.* Гидрохимический словарь. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. - 239 с.
16. *Зернов С.А.* Общая гидробиология. - М.-Л.: Биомедгиз, 1934. - 503 с.
17. *Зиминова Н.А., Кольцов Г.В.* Содержание некоторых макро- и микроэлементов во взвешенных веществах Верхней Волги // Тр. ИБВВ АН СССР, 1974, вып. 26 (29).
18. *Красинцева В.В., Кузьмина Н.П., Сенявин М.М.* Формирование минерального состава речных вод. - М.: Наука, 1977. - 176 с.
19. *Кендэл М.* Временные ряды: Пер. с англ. - М.: Финансы и статистика, 1981. - 199 с.
20. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. - 270 с.

21. *Лучшева А.А.* Практическая гидрометрия. - Л.: Гидрометеиздат, 1983. - 423 с.
22. *Маккавеев Н.И., Чалов Р.С.* Руслвые процессы. - М.: Изд-во МГУ, 1986. - 264 с.
23. Малые реки (Вопросы географии, сб. 118). - М.: Мысль, 1981. - 223 с.
24. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами / Ю.Е. Сает, Л.Н. Алексинская, Е.П. Янин. - М.: ИМГРЭ, 1982. - 74 с.
25. Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод / Ю.Е. Сает, Е.П. Янин. - М.: ИМГРЭ, 1985. - 48 с.
26. *Мур Дж., Раммурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 288 с.
27. *Назаров А.Г., Кожухарь Ю.Н., Перетрухин В.Д. и др.* Ландшафтно-геохимические и гидрогеохимические особенности Приокско-Террасного государственного заповедника // Экосистемы Южного Подмосквья. - М.: Наука, 1979, с. 13-52.
28. *Разенкова Н.И., Янин Е.П.* Особенности распределения форм нахождения ряда тяжелых металлов во взвесьях антропогенного потока рассеяния // Выявление зон загрязнения окружающей среды токсичными химическими элементами. - Челябинск: УДНТ, 1984, с. 29-30.
29. *Разенкова Н.И., Филиппова Т.В., Янин Е.П.* О формах нахождения тяжелых металлов в техногенном потоке // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. - М.: ИМГРЭ, 1984, с. 66-69.
30. Ресурсы поверхностных вод СССР. Верхне-Волжский район, т. 10, кн. 1. - М.: Гидрометеиздат, 1973. - 476 с.
31. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. - Л.: Гидрометеиздат, 1977. - 541 с.
32. *Савенко В.С.* Основные закономерности формирования химического состава пены как фактора загрязнения водной среды // Водные ресурсы, 1990, № 3, с. 114-123.
33. *Савенко В.С.* Факторы, контролирующие химический состав поверхностного микрослоя водоемов // Водные ресурсы, 1990, № 4, с. 30-41.
34. *Савенко В.С., Аникиев В.В.* О химическом составе пены континентальных водоемов // Водные ресурсы, 1989, № 4, с. 182-183.
35. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П.* и др. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра, 1990. - 335 с.
36. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* Геохимические закономерности образования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. - М.: ИМГРЭ, 1984, с. 31-44.
37. *Секи Х.* Органические вещества в водных экосистемах: Пер. с англ. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. - 199 с.
38. *Синельников В.Е.* Применение люминесцентного метода при изучении органического вещества чистых и загрязненных речных вод // Химические ресурсы морей и океанов. - М.: Наука, 1970, с. 193-201.
39. *Скопинцев Б.А.* Органическое вещество в морской воде и пене юго-восточной части Каспийского моря // ДАН СССР, 1938, 18, № 7, с. 443-448.
40. *Скопинцев Б.А.* Об органических поверхностно-активных веществах морской воды // Метеорология и гидрология, 1939, № 2, с. 75-79.

41. *Сорокина Е.П., Янин Е.П., Авессаломова И.А. и др.* Разработка геохимической основы методики изучения загрязнения окружающей среды химическими элементами в условиях Европейской части СССР. Т. 2. - М.: ИМГРЭ, 1983. - 665 с.
42. *Учватов В.П.* Геохимический поток микроэлементов в ландшафтах Русской равнины // Биогеохимический круговорот веществ в биосфере. - М.: Наука, 1987, с. 116-124.
43. *Учватов В.П., Булаткин Г.А.* Формирование химического состава природных вод рек местного стока Верхнеокского бассейна // Региональный экологический мониторинг. - М.: Наука, 1983, с. 180-195.
44. *Химия окружающей среды: Пер. с англ.* - М.: Химия, 1982. - 672 с.
45. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. - М.: Недра, 1998. - 366 с.
46. *Янин Е.П.* Геохимические закономерности формирования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках: Автореф. дис... канд. геол.-мин. н. - М.: ИМГРЭ, 1985. - 25 с.
47. *Янин Е.П.* Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988, № 10, с. 101-109.
48. *Янин Е.П.* Ртуть в окружающей среде промышленного города. - М.: ИМГРЭ, 1992. - 169 с.
49. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35-37.
50. *Янин Е.П.* Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1998. - 281 с.
51. *Янин Е.П.* Эпифитовзвесь - индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 1999, т. 26, № 6, с. 731-734.
52. *Янин Е.П.* Техногенез и эколого-геохимические аспекты аллювиального осадконакопления в реках промышленно-урбанизированных территорий // Геологический вестник Центральные районы России, 1999, № 4, с. 41-47.
53. *Янин Е.П.* Изменение гранулометрического состава и минералогических особенностей донных отложений малых рек в условиях техногенеза // Геологический вестник Центральные районы России, 2001, № 1, с. 56-60.
54. *Янин Е.П.* Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 100 с.
55. *Янин Е.П.* Русловые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 139 с.
56. *Янин Е.П.* Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). - М.: ИМГРЭ, 2002. - 52 с.
57. *Янин Е.П., Разенкова Н.И., Журавлева М.Г.* Техногенные илы - потенциальный источник вторичного загрязнения речных систем // Геоэкологические исследования и охрана недр. - М.: Геоинформмарк, 1992, вып. 1, с. 43-52.
58. *Bowen H.J.M.* Environmental Chemistry of the Elements. - Academic Press: London etc., 1979. - 317 p.
59. *Carter H.H.* Prediction of far-field exclusion areas and effects // Discharge Sewage Sea Outfalls. - Oxford e. a., 1975, p. 363-369.

60. *Förstner U., Wittmann G.T.W.* Metal pollution in the aquatic environment. - Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. - 486 p.
61. *Livingstone D.A.* Chemical composition of rivers and lakes: Data of geochemistry // U.S. Geol. Survey Profess., 1963, Paper 440 G, p. G1-G64.
62. *McDuffie B., El-Barbary I., Hollod G.J., Tiberio R.D.* Trace Metals in Rivers - Speciation, Transport and Role of Sediments // Trace Substances Environmental Health-X., 1976, p. 85-95.
63. *Zyka V.* Průměrné chemické složení povrchových a spodních (sladkých) vod // Sbor. geol. ved. TG, 1972, 10, s. 69-90

## Содержание

Введение.....	3
Район и методика исследований.....	5
Распределение и формы миграции химических элементов в фоновых условиях.....	13
Распределение и формы миграции тяжелых металлов в условиях техногенеза.....	25
Техногенная поставка загрязняющих веществ канализационным стоком города.....	27
Распределение тяжелых металлов в пределах нижнего участка зоны смешения.....	38
Особенности поведения тяжелых металлов в зоне распределения.....	48
Геохимические особенности поверхностной пленки воды.....	75
Влияние весеннего половодья на распределение металлов в речных водах.....	78
Заключение.....	82
Литература.....	85

Янин Евгений Петрович  
Тяжелые металлы в малой реке  
в зоне влияния промышленного города

Утверждено к печати  
Институтом минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов

Редактор Т.И. Нефелова

Подписано к печати 25.02.2003.  
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 5,6.  
Тираж 150. Заказ  
Полиграфическая база ИМГРЭ.